

# **Analytik von Novolak-Epoxidharzen für die Resistentwicklung in der Mikrosystemtechnik**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

eingereicht von

**Dipl. Chem. Sawa Nordt**

aus Wolfen

<b>Referent:</b>	Prof. Dr. Harald Pasch
<b>Korreferent:</b>	Prof. Dr. Matthias Rehahn
<b>Tag der Einreichung:</b>	16. Juli 2010
<b>Tag der mündlichen Prüfung:</b>	25. Oktober 2010

Darmstadt 2010

**D17**

Einen großen Dank an alle diejenigen, die mich im Laufe dieser Arbeit unterstützt haben. Herrn Prof. Dr. Harald Pasch danke ich im Besonderen für die Möglichkeit am Deutschen Kunststoff-Institut in der Abteilung Analytik zu promovieren. Ein sehr interessantes Thema und auch seine stete Unterstützung aus Südafrika während der letzten zwei Jahre hat diese Zeit hier für mich unvergesslich gemacht.

Mein weiterer Dank gilt den Herren Dr. Lothar Hahn und Manuel Berger vom *Institut für Mikrosystemtechnik* des KIT Karlsruhe, den Herren Dr. Ulrich Scheunemann und Dr. Bernd Löchel sowie Frau Stephanie Quiram vom *Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie*, Frau Dr. Christine Schuster, Frau Anja Voigt, Frau Gisela Ahrens und Herrn Dr. Freimut Reuther der Firma *microresist technology* sowie Herrn Prof. Dr. Jürgen Grimm und Herrn Dr. Jens Saupe der *Westfälischen Hochschule Zwickau* für die Bereitstellung der Proben sowie für die gute und freundliche Zusammenarbeit während der ganzen Projektlaufzeit (BMBF-Projekt: INNOLIGA-Innovative Negative Resist Development for Industrial Applications of X-Ray LIGA, Projektnummer: 16SV3522).

Herrn Dr. Wolfgang Radke danke ich ebenfalls für die Unterstützung und die vielen hilfreichen Diskussionen während der letzten zwei Jahre. Bedanken möchte ich mich außerdem bei Frau Christina Hock für die FTIR/ATR-Messungen und bei Herrn Dr. Pritish Sinha für die NMR-Messungen.

Für die angenehme Atmosphäre danke ich vor allem Christel, Melanie, Tanja und natürlich allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Analytik. Es war wirklich schön, Euch alle kennen zu lernen und ich danke euch sehr für die schönen Stunden, die wir gemeinsam erlebt haben.

Zum Schluss möchte ich mich bei meinen Freunden Mark und Lisa, Maria, Matthias, Gabi und Anni, Carlos und Evelyn, Eric und Renata, Elana, Anita, Heinrich, und allen, die ich noch vergessen habe, für ihre Hilfe und Aufmunterung in schlechten Tagen ganz herzlich bedanken. Vor allem möchte ich mich jedoch bei meinem Freund Graziano bedanken. Grazie mille per il tuo appoggio, supporto e soprattutto per il tuo amore!! Sono felice di averti!!

Diese Arbeit wurde am Deutschen Kunststoff-Institut unter Leitung von Prof. Dr. H.Pasch in der Zeit von Mai 2007 bis Juli 2010 angefertigt.

*The past is history, tomorrow is a mystery,  
But today is a gift! That is why they call it “present”.*



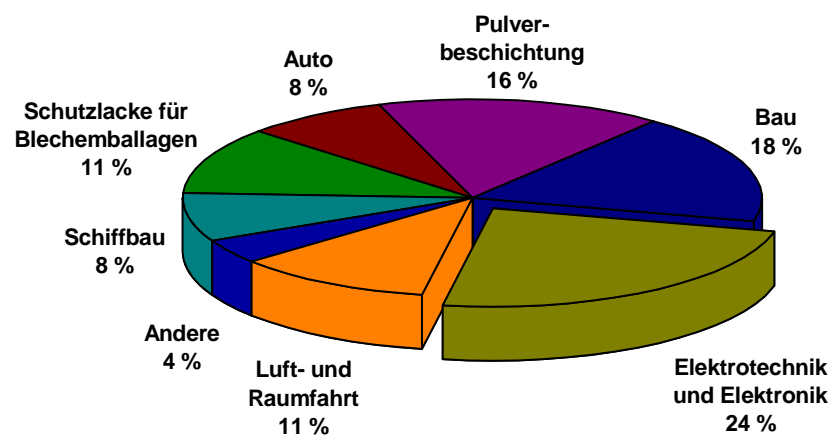
# Inhalt

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretischer Teil</b>	<b>5</b>
2.1 LIGA-Prozess	5
2.2 Resistkomponenten	8
2.3 Analytische Methoden	10
2.3.1 Flüssigchromatographie	11
2.3.1.1 Größenausschlusschromatographie	13
2.3.1.2 Adsorptionschromatographie	15
2.3.1.3 Zweidimensionale Flüssigchromatographie	17
2.3.2 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie	19
2.3.2.1 FTIR-Spektroskopie mittels doppelter Transmission	19
2.3.2.2 Abgeschwächte Totalreflexions-Infrarot-Spektroskopie	21
2.3.3 Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization – Time of Flight	23
<b>3. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>26</b>
3.1 Charakterisierung der Novolak-Epoxidharz-Hauptkomponenten	26
3.1.1 Ergebnisse der NMR-Untersuchungen	27
3.1.2 Ergebnisse der MALDI-ToF-Untersuchungen	30
3.1.3 Chromatographie-Ergebnisse	33
3.1.3.1 Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung	33
3.1.3.2 Bestimmung der Funktionalitätsverteilung	36
3.1.3.3 Ergebnisse der Zweidimensionalen Chromatographie	40
3.2 Untersuchungen zum unbelichteten Resist	46
3.2.1 Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung	46
3.2.2 Bestimmung der Funktionalitätsverteilung	48
3.3 Untersuchungen zum ausgehärteten Resist	51
3.3.1 Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung	53
3.3.2 Ergebnisse zu FTIR-spektroskopischen Untersuchungen	56
3.4 Untersuchungen zum Härungsverhalten des Photoresists	62
3.4.1 Untersuchungen zum thermischen Härungsverhalten	62
3.4.2 FTIR-spektroskopische Untersuchungen zum photoinduzierten Härungs-	

verhalten	64
<b>3.5 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen des untersuchten Resists</b>	<b>74</b>
3.5.1 Auftrennung in unterschiedliche Oligomeranteile	74
3.5.2 Einfluss der Oligomerverteilung auf den LIGA-Prozess	84
<b>4. Experimenteller Teil</b>	<b>90</b>
<b>4.1 Chemikalien und Lösungsmittel</b>	<b>90</b>
<b>4.2 Messapparaturen</b>	<b>90</b>
4.2.1 Chromatographie	90
4.2.2 FTIR-Spektroskopie	91
4.2.3 MALDI-ToF-Massenspektrometrie	92
4.2.4 DSC	92
4.2.5 NMR-Spektroskopie	92
<b>5. Zusammenfassung</b>	<b>94</b>
<b>6. Abkürzungen und Symbole</b>	<b>98</b>
<b>7. Literaturverzeichnis</b>	<b>100</b>
<b>8. Anhang</b>	<b>106</b>

## 1. Einleitung

Seit der Erfindung von Epoxidharzen durch Castan 1943, hat sich diese Familie von Kunstharzen zu einem vielseitigen Hochleistungswerkstoff entwickelt. Durch die Verwendung unterschiedlicher Monomerbausteine und den sich daraus ergebenden guten mechanischen und thermischen Eigenschaften <sup>[1-5]</sup> haben diese Materialien viele Verwendungsmöglichkeiten beispielsweise als Klebstoffe, Beschichtungen bei Verpackungsmaterialien und zur Herstellung von Faserverbundstoffen in der Luft- und Raumfahrt gefunden (Abb. 1).



**Abb. 1:** Anwendung von Epoxidharzen <sup>[6]</sup>.

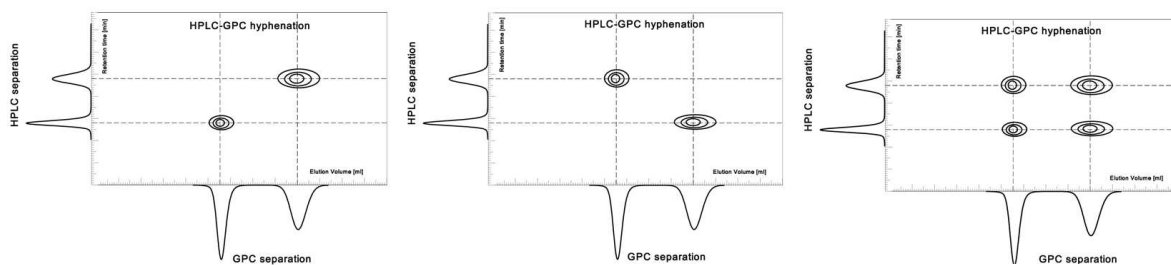
Besonders wichtige Anwendungen der Epoxidharze gibt es in der Elektronik und Elektrotechnik. Epoxidharze sind hervorragende elektrische Isolatoren und schützen somit elektronische Bauteile wie Transistoren und Schaltkreise vor dem Kurzschluss, Staub und Feuchtigkeit. In der Mikrosystemtechnik werden zunehmend Photoresiste, die eine Mischung aus Epoxidharzen und so genannten Vernetzern darstellen, zur Herstellung von Mikrobauteilen oder gedruckten Schaltungen verwendet. Als Standardstrukturierungsmaterial wird hier allerdings immer noch ein Photoresist auf der Basis von Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet. Dieser zeigt eine gute Abbildungsgenauigkeit und ein gutes Aspektverhältnis. Das Aspektverhältnis beschreibt dabei das Verhältnis aus Tiefe bzw. Höhe einer Struktur zu ihrer kleinsten lateralen Ausdehnung. Nachteilig ist zum einen das Aufbringen von hohen Schichtdicken (bis zu 3 mm) auf das Substrat, das beispielsweise durch Aufkleben von Plattenmaterial auf das Substrat erfolgt. Diese Schichten sind demnach nicht immer spannungsfrei, wodurch die Haftung auf dem Substrat beeinträchtigt wird. Als

weiterer Nachteil stellt sich die lange Bestrahlungszeit dar, die erforderlich ist, um eine ausreichende Strukturierung von entsprechenden Schichten zu erhalten. Im Vergleich zu diesem Standardphotoresist ermöglicht die hohe Empfindlichkeit der epoxidharzbasierenden Photoresiste im UV-Bereich die Herstellung nahezu vertikaler Seitenwandprofile in dicken Schichten mit einem Aspektverhältnis von bis zu 20:1 <sup>[7, 8]</sup>, bzw. von über 100:1 für die Röntgenlithografie <sup>[9-13]</sup>. Frühe Studien demonstrierten das Potenzial dieser Photoresiste bei der lithographischen Strukturierung von Schichtdicken im Bereich von einigen hundert Mikrometern <sup>[10, 14-16]</sup>. Dabei zeigte sich jedoch, dass die Resiste nicht vollständig durchentwickelt wurden. Häufig wurde eine Art Häutchenbildung auf der Oberfläche der Resiststrukturen beobachtet, die eine vollständige Entfernung des nicht belichteten Resists verhinderte. Die zurückgebliebenen Rückstände in den Tiefen der Strukturen neigten zum Quellen und eine Deformation der Strukturen trat auf <sup>[17]</sup>. Trotz dieser Probleme eignen sich die Epoxidharzresiste sehr gut zur Oberflächenstrukturierung mittels Photolithografie. Deshalb wird nach geeigneten Kombinationen von Monomeren und Vernetzern gesucht, um die geforderten Materialeigenschaften zu erzielen.

Kenntnisse über die chemische Zusammensetzung und Molmassenverteilung der Prepolymere, Informationen über die chemischen und physikalischen Veränderungen während der Polymerisation und Informationen über das gebildete dreidimensionale Netzwerk sind notwendig, um die gewünschten Produkteigenschaften zu erzielen und entsprechende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ableiten zu können. Nur eine genaue Analytik der jeweiligen Resistkomponenten, insbesondere des Epoxidharzes, sowie die Charakterisierung der chemischen und physikalischen Abläufe während der Vernetzung unter Berücksichtigung der Prozessparameter, kann zu einer Optimierung des Systems bezüglich der entsprechenden Anwendung führen.

Aufgrund der Komplexität von Epoxidharzen ist es nötig, nicht nur Mittelwerte der molekularen Struktur hinsichtlich Molekulargewicht, Funktionalität und Verzweigung zu ermitteln, sondern ihre genaue Verteilung zu bestimmen. Dazu eignen sich besonders chromatographische Methoden. Als Standardmethode zur Bestimmung des Molekulargewichts dient die Größenausschlusschromatographie (SEC). Die Makromoleküle werden hierbei nach ihrem hydrodynamischen Volumen getrennt. Zur Spezifizierung der Funktionalität wurden weitere chromatographische Methoden (Adsorptionschromatographie, LAC; Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption, LC-CC) entwickelt, die auf enthalpischen Wechselwirkungen der Makromoleküle mit der entsprechenden chromatographischen Säule beruhen. Unter Verwendung eines Lösungsmittelgradienten kann

zusätzlich eine höher selektive Auftrennung bezüglich der chemischen Zusammensetzung erfolgen. Unter der Voraussetzung, dass mindestens zwei chromatographische Methoden eine ausreichend große Selektivität für jeweils nur eine Verteilung aufzeigen, liefert die Kombination dieser Trennmethoden (Zweidimensionale Chromatographie, 2D-LC) genauere Informationen über die molekulare Heterogenität komplexer Polymere (Abb. 2).



**Abb. 2:** Mögliche 2D-Plots, die durch die Kombination von bimodalen Verteilungen in der HPLC (Trennung nach chemischer Heterogenität) und SEC (Trennung nach hydrodynamischem Volumen) erhalten werden können <sup>[18]</sup>.

Da die Charakterisierung durch chromatographische Methoden eine Löslichkeit der jeweiligen Polymere im Eluenten bedingt, ist eine Analyse vernetzter Polymere durch chromatographische Methoden nicht möglich. Zur Bestimmung der chemischen und physikalischen Veränderungen während der Polymerisation eignet sich daher im Besonderen die FTIR-Spektroskopie. So kann man durch Real-Time-FTIR-Spektroskopie die Photopolymerisation ausgewählter Polymere in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern (Lichtintensität, Schichtdicke, etc.) untersuchen <sup>[19, 20]</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Novolak-Epoxidharze auf Bisphenol-A-Basis mit einer photoaktiven Komponente als Vernetzer analytisch untersucht. Im Vordergrund standen Korrelationen der molekularen Struktur dieser Harze mit den Eigenschaften eines auf diesen Harzen basierenden Photoresists, der insbesondere in der Mikrosystemtechnik für das LIGA-Verfahren (Kapitel 2.1) optimiert werden sollte. Aufgrund der verschiedenen Zustände, in denen sich das sich bildende Netzwerk in Abhängigkeit vom Reaktionsablauf befindet, mussten unterschiedliche Analysemethoden herangezogen werden, die sowohl den Zustand des Materials in unvernetzten als auch im vernetzten Zustand quantitativ beschreiben.

Für die Eigenschaften des Photoresists spielt das Molekulargewicht des verwendeten Epoxidharzes eine wichtige Rolle, da viele Eigenschaften wie Flexibilität, Härte, Glasübergangstemperatur und Löslichkeit mit dem Molekulargewicht korrelieren <sup>[21-23]</sup>. Für die Untersuchung des Molekulargewichtseffekts wurden daher Epoxidharzfraktionen

unterschiedlicher Molmasse hergestellt, die durch präparative Lösungs-Fällungs-Fraktionierung zugänglich sind. Für die Charakterisierung der Fraktionen wurden sowohl chromatographische als auch massenspektroskopische Methoden eingesetzt (Kapitel 3.5).

Eine weitere Einflussgröße stellt die Funktionalitätsverteilung des entsprechenden Epoxidharzes, d. h. die Art, Anzahl und Verteilung der Epoxid- und anderer funktioneller Gruppen, dar. Aufgrund der komplexen Synthese des Harzes können neben Epoxidgruppen z. B. auch Diolgruppen im System vorliegen, die durch unterschiedliche Verteilungen den Epoxidierungsgrad und damit auch die Netzwerkbildung sowie –struktur beeinflussen können<sup>[24]</sup>. Als geeignete Analyseverfahren für diesen Parameter hat sich die Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption erwiesen. Mit ihrer Hilfe konnten Aussagen über die Verhältnisse der in einem Novolak-Epoxidharz vorhandenen funktionellen Gruppen getroffen und durch Veränderung dieser Verhältnisse eine Optimierung des Materials erzielt werden. (Kapitel 3.1).

Eine Bewertung des Materials soll insbesondere anhand der Qualität der erzielbaren Mikrostrukturen im Rahmen des Lithographie-Prozesses erfolgen und zur Optimierung der Resistrezeptur und der verwendeten Prozessparameter wie Bestrahlungszeit bzw. –dosis, Entwicklung und thermische Nachbehandlung beitragen. Die lithographischen Tests wurden im Rahmen des Projekts „INNOLIGA“ im Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie in Berlin parallel zu den vorliegenden Untersuchungen bearbeitet. Die Ergebnisse der belichteten Photoresiste (Aspektverhältnis, Stabilität etc.) und der Analytik (Molekulargewichts- und Funktionalitätsverteilung etc.) wurden verglichen und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abgeleitet (Kapitel 3.5).

Für die Verfolgung der Vernetzungsreaktionen, die ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit erfolgte, eignete sich die Infrarot-Spektroskopie hervorragend, mit der die Umsetzung der verschiedenen funktionellen Gruppen auch im festen Zustand quantitativ beschrieben werden konnte. Im Ergebnis der Untersuchungen wurden Korrelationen zwischen der molekularen Struktur der Resistkomponenten, den ablaufenden chemischen Reaktionen bei der Bestrahlung und Resistprozessierung, den Verarbeitungsparametern bei der Strukturierung und den erzielten Materialeigenschaften abgeleitet (Kapitel 3.4).

## 2. Theoretischer Teil

### 2.1 LIGA-Prozess

Der LIGA-Prozess beschreibt in der Mikrosystemtechnik die Kombination von **L**ithografie, **G**alvanik und **A**bformung zur Herstellung von Mikrobauteilen aus Metall, Kunststoffen oder Keramik. Erste Untersuchungen des Fraunhofer-Instituts für Festphasentechnologie in Zusammenarbeit mit der Siemens AG hatten zunächst das Ziel, kleine Trenndüsensysteme zur Urananreicherung zu produzieren <sup>[25]</sup>. Dabei ergaben sich Mikrostrukturen, die eine gute räumliche Auflösung, ein hohes Aspektverhältnis, gute strukturelle Höhen sowie perfekte parallele Kanten aufwiesen. Weitere Untersuchungen folgten und neue Anwendungsgebiete für Mikrobauteile, die mittels LIGA-Technik hergestellt wurden, erschlossen sich in der Mikromechanik (z. B. Mikrogetriebe <sup>[17, 26]</sup>) in der Mikrooptik (z. B. Abstandssensor <sup>[27]</sup>), in der Prozesstechnologie (z. B. Mikromischerplatten <sup>[26]</sup>) und in der medizinischen Technologie als Sensoren und Minipumpen für medizinische Implantate <sup>[28]</sup>).

Das Kernstück des gesamten Prozesses stellt die Lithografie dar. Die Lithografie kann auf unterschiedlichste Arten durchgeführt werden. Sowohl die Elektronenstrahlolithografie als auch die Photolithografie (Optische Lithografie) werden sehr häufig in der Mikrotechnik als Standardverfahren zur Herstellung von Mikrobauteilen angewendet. Im LIGA-Verfahren wird jedoch Synchrotronstrahlung, also Röntgenstrahlung benutzt, da Resistschichten mit einer Dicke von mehreren 100 µm strukturiert werden müssen. Die Verwendung von Röntgenstrahlung besitzt im Vergleich zur UV-Strahlung den Vorteil, dass Schichtdicken größer als ein Millimeter prozessiert werden können.

Durch Nutzung des „Proximity“-Abstands,  $d_{\text{prox}}$ , zwischen Resistschicht und Maske wird im Vergleich zur UV-Lithografie eine größere Auflösung der Strukturen ermöglicht. Dabei ist die Wellenlänge der Strahlung entscheidend für die erreichbare Auflösung,  $b_{\text{min}}$ . Typischerweise wird eine Wellenlänge  $\lambda$  innerhalb des Wellenlängenbereichs von 2-0.2 nm verwendet.

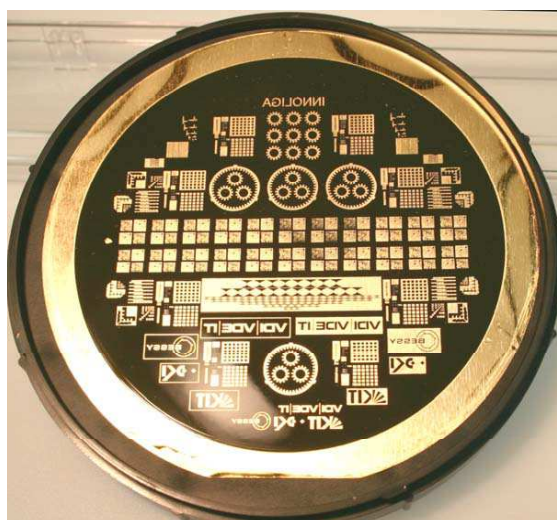
$$b_{\text{min}} = \sqrt{\lambda \cdot d_{\text{prox}}} \quad (2.1.1)$$

Aufgrund der Beugung des Lichts an den Öffnungen der Maske reduziert sich die Auflösung der auf die Lackoberfläche einfallenden Abbildung der Maske in Abhängigkeit von der verwendeten Wellenlänge und des Proximity-Abstands. Typische Proximity-

Abstände liegen zwischen 10 – 30  $\mu\text{m}$ . Damit sind die kleinsten erreichbaren Strukturen etwa 44 nm groß.

Der erste Teilprozess des LIGA-Verfahrens (Abb. 4), die Röntgenlithografie, gliedert sich in die Waferbehandlung, das Beschichten mit dem entsprechenden Resist sowie eine anschließende thermische Behandlung, um den Lösungsmittelgehalt der aufgetragenen Schicht zu reduzieren und die Viskosität des Materials zu erhöhen (Softbake, bzw. Prebake). Nach der Bestrahlung mit einer entsprechenden Maske folgt eine zweite thermische Behandlung, die das Aushärten bzw. das Vernetzen des Resists in den jeweiligen belichteten Bereichen thermisch fördert (Post Exposure Bake). Anschließend werden die vernetzten Strukturen durch ein geeignetes Lösungsmittel (Entwickler) zur Entfernung der unbelichteten Bereiche freigelegt und eine Galvanik kann anschließend durchgeführt werden.

Als Wafermaterial dient häufig Silizium, welches für die spätere Galvanisierung mit Gold beschichtet wird. Der entsprechende Resist wird auf diesen Wafer durch Aufschleudern (Spin Coating) aufgetragen, bis sich eine gleichmäßige Verteilung des Resists auf der Oberfläche des Wafers ergeben hat. Die Bestrahlung des Materials mittels Röntgenstrahlen erfolgt nach dem Prinzip der Proximity-Bestrahlung, bei der kein Kontakt der Resistoberfläche mit der Maske stattfindet, sondern ein definierter Abstand eingehalten wird. Damit tritt keine Verschmutzung der Maske ein. Sie erhält somit eine höhere Lebensdauer und Maskendefekte durch Staubteilchen oder anhaftende Resistreste können vermieden werden. Die Maske besteht aus einer Graphitschicht mit den abzubildenden Strukturen. Diese, aus Gold gefertigten Strukturen weisen aufgrund des hohen Atomgewichts von Gold einen hohen Absorptionskoeffizienten auf und dienen somit als Strahlungsabsorber (Abb. 3).



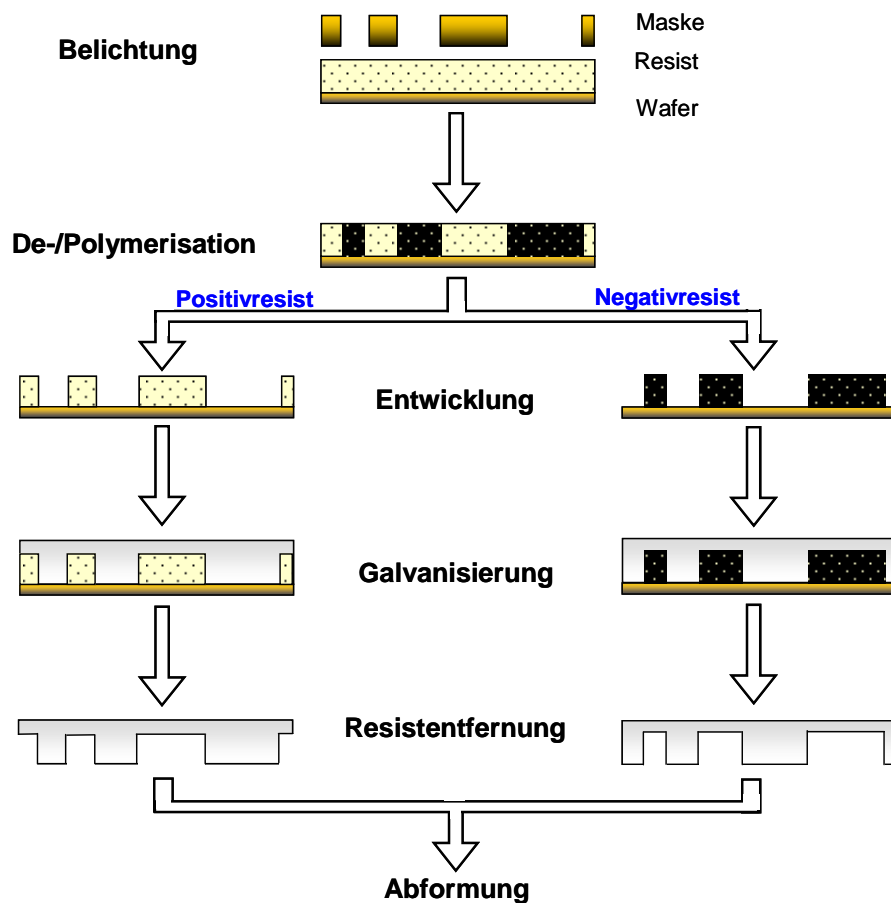
**Abb. 3:** Graphitmaske mit Goldabsorberstrukturen.



Je nach Resist erfolgt bei der Bestrahlung eine Depolymerisation (Positivresist) oder eine entsprechende Polymerisation (Negativresist) in den exponierten Bereichen. Im nachfolgendem Post Exposure Bake stellt die thermisch unterstützte Polymerisierung den Großteil der Vernetzungsreaktion dar. In der anschließenden Entwicklung werden die löslichen Anteile durch Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels entfernt (Abb. 4). Aufgrund der Depolymerisation in den belichteten Bereichen bei einem Positiv-Photoresist wie PMMA, werden die belichteten Bereiche löslich und anschließend entfernt. Bei einem Negativresist findet dagegen Polymerisation in den belichteten Bereichen statt, d. h. diese Bereiche werden unlöslich und nur die unbelichteten Bereiche können mit dem verwendeten Lösungsmittel gelöst und entfernt werden.

Der zweite Verfahrensschritt des LIGA-Prozesses, die Galvanik, wird in einem speziellen Elektrolytbad durchgeführt. Dabei können die nach dem Entwicklungsvorgang freigelegten Strukturbereiche galvanisch mit verschiedenen Metallen oder Legierungen aufgefüllt werden, z. B. Nickel, Gold, Kupfer, oder einer Legierung aus Nickel und Eisen. Die relativ schmalen und tiefen Gräben der Resiststrukturen erfordern eine defektfreie Metallabscheidung, wobei die Zusammensetzung der Elektrolyte konstant gehalten werden muss. Aufgrund der ungleichmäßigen Metallabscheidung auf den strukturierten Oberflächen treten geringfügige Veränderungen in der Strukturbhöhe sowie eine leichte Rauigkeit der Oberfläche auf. Durch Abschleifen des Metalls können diese Ungenauigkeiten behoben und das Polymer anschließend durch Eintauchen in ein Lösungsmittel vom Metallkörper getrennt werden.

Der abschließende Schritt im LIGA-Verfahren ist die Abformung des metallenen Formeinsatzes. Diese kann z. B. der Herstellung von Kunststoffbauteilen mittels Spritzguß- oder Prägeverfahren dienen. Mit diesen Replikationstechniken können mit einem einzigen Formeinsatz sehr viele Mikrobauerteile parallel und weitgehend automatisiert produziert werden. Aufgrund der kleinen und relativ tiefen Hohlräume muss während des Abformvorganges besonders auf die Formfüllung geachtet werden. Dabei sollte die Viskosität des verwendeten Füllstoffs gering sein und auch durch Heizen des Werkzeugs während des Einfüllens gering gehalten werden. Lufteinschlüsse können durch vorheriges Evakuieren vermieden werden. Hier können neben PMMA noch weitere Kunststoffe aber auch Keramiken eingesetzt werden (u. a. POM, PEEK, PVDF, PSU, PC,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ).



**Abb. 4:** Verlauf des LIGA-Prozesses für einen Positiv- bzw. Negativresist.

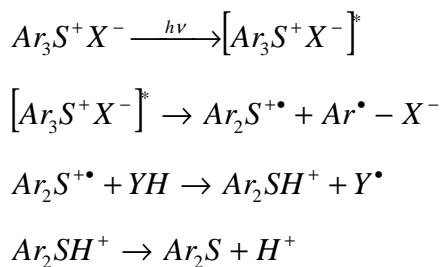
Nicht für alle Anwendungen des LIGA-Verfahrens werden alle drei Prozessschritte, Lithografie, Galvanik und Abformung, benötigt. Auf die Abformung kann z. B. verzichtet werden, wenn das Endprodukt aus Metall bestehen soll oder nur kleine Produktionsmengen gefragt sind.

## 2.2 Resistkomponenten

Die Hauptbestandteile eines auf Epoxidharzen basierenden Negativ-Photoresists sind im Allgemeinen niedermolekulare organische Verbindungen, die mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül aufweisen. Epoxidharze basierend auf Bisphenol-A, epoxidierte Phenolnovolake, Resorcinglycidylether sowie cycloaliphatisch aufgebaute Harze werden dabei in der Mikrosystemtechnik häufig als Harzkomponente zur Resistherstellung verwendet. In Verbindung mit einem Vernetzer (Härter) liefert das so genannte Harz/Härter-System durch Polymerisation der Epoxidgruppen ein makromolekulares Netzwerk <sup>[29]</sup>. In der Praxis wird eine Vielzahl an verschiedenen Härtern verwendet, die durch die Ringöffnungsreaktion der

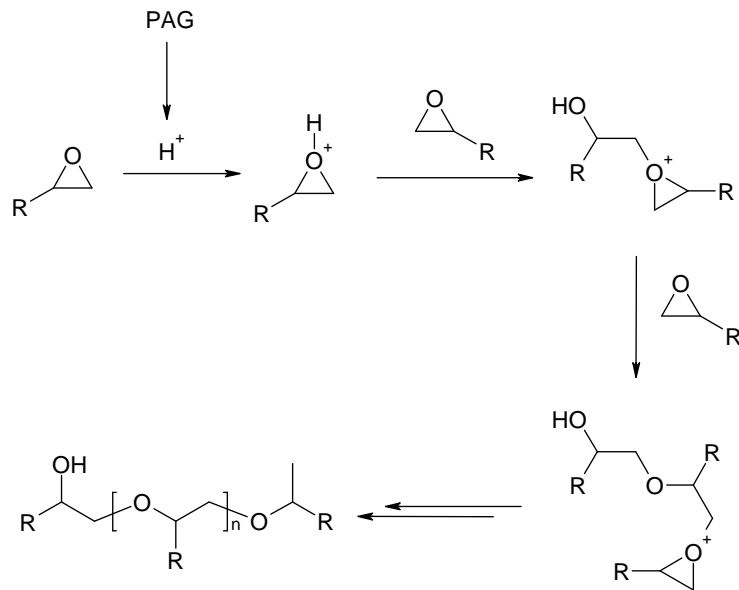
Oxirangruppen unterschieden werden. Häufig werden Säureanhydride, Amine oder phenolhaltige Verbindungen eingesetzt. Weiterhin werden Katalysatoren, wie z. B. Lewis-Basen und –Säuren eingesetzt. Der Härter wird dabei in die dreidimensionale Netzwerkstruktur eingebaut. Der Katalysator begünstigt im Falle eines basischen Beschleunigers die Netzbildung über Esterbrücken <sup>[30, 31]</sup>. Im Falle eines sauren Beschleunigers werden dagegen Etherbrücken ausgebildet <sup>[32]</sup>. Triarylsulfoniumsalze werden häufig als photoaktive Komponente (Photo Acid Generator, PAG) verwendet. Als Standardlösungsmittel für epoxidharzbasierende Photoresiste wird  $\gamma$ -Butyrolacton verwendet. Additive wie zum Beispiel langkettige Epoxidharze dienen zum einen als Haftvermittler, Reaktivverdünner oder als Zusatz zur Erhöhung bzw. Erniedrigung der Viskosität.

Die kationische Polymerisation des auf Epoxidharz basierenden Negativ-Photoresists erfolgt thermisch nach Bestrahlung der Probe, bei der die Protonen als Reaktionsinitiatoren freigesetzt werden. Ein von Crivello vorgeschlagener Mechanismus der Protonenfreisetzung wird hierfür nachfolgend vorgestellt <sup>[33]</sup>.



Das Proton lagert sich an das Sauerstoffatom des Epoxidrings an und es entsteht ein electrophiles Zentrum. Schließlich erfolgt der nucleophile Angriff eines zweiten Epoxidsauerstoffs an das weniger substituierte Kohlenstoffatom (Abb. 5). Durch Umlagerung erfolgt die Ringöffnung unter Bildung von Etherbrücken <sup>[32]</sup>. Diese Kettenreaktion hat zur Folge, dass das Molekulargewicht der Probe exponentiell zunimmt. Anhand von Reaktionsstudien wird angenommen, dass die Diffusion der Protonen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt während der Härtung des EP-Resists ist <sup>[34]</sup>.

Aufgrund der partiellen Vernetzung während der Reaktion vertreten Lüttgert und Bonart <sup>[35]</sup> die Annahme, dass Gelkeime entstehen, die zu einer lokalen, mikroskopischen Gelierung im System führen. Dabei liegt die flüssige Phase neben vernetzten Bereichen vor, bis sich ein durchgängiges, makroskopisches Netzwerk gebildet hat. Zu dieser Zeit ist der Festkörperanteil, die Gelpartikel, sehr hoch und die Reaktionsgeschwindigkeit des Systems wird somit durch Diffusionsprozesse der hochviskosen flüssigen Phase bestimmt.

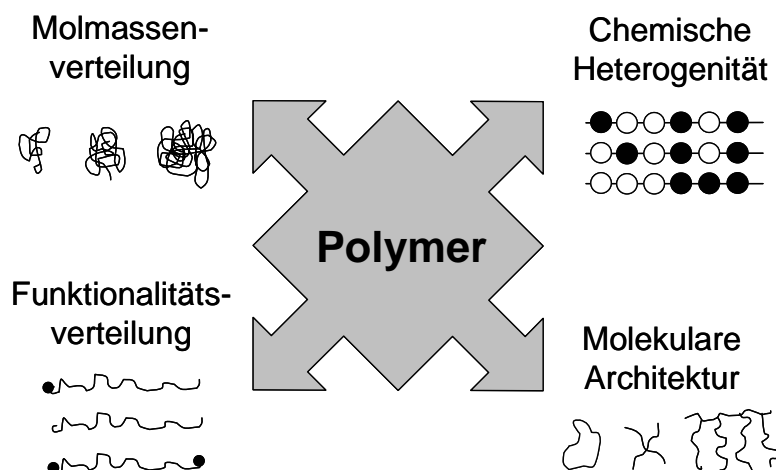


**Abb. 5:** Vernetzungsreaktion des Negativ-Photoresists nach Bestrahlung.

Zusätzlich zur Bestrahlung wird der EP-Resist im Post Exposure Bake (PEB) thermisch nachgehärtet. Dabei wird die Diffusion der Protonen begünstigt und die Beweglichkeit der Oligomere erhöht. Die Glasübergangstemperatur des Systems steigt während der Reaktion und bewirkt zum Reaktionsende eine glasartige Erstarrung. Bei anschließenden Strukturuntersuchungen <sup>[36]</sup> und Dichtemessungen <sup>[37]</sup> weisen vollständig ausgehärtete Epoxidharze Inhomogenitäten auf, die auf die anfängliche Bildung von Gelkeimen zurückzuführen sind.

## 2.3 Analytische Methoden

Synthetische Polymere weisen aufgrund ihrer chemischen Heterogenität und ihrer Molmassenverteilung eine sehr komplexe Struktur auf <sup>[21, 38]</sup>. Unterschieden werden dabei Homo- und Copolymere. Homopolymere zeichnen sich durch eine Monomerart beim Aufbau des Makromoleküls aus. Folglich weisen die entsprechenden Makromoleküle nur eine Verteilung in den Molmassen auf. Copolymere werden aus mindestens zwei Monomereinheiten synthetisiert. Damit ergibt sich zusätzlich eine chemische Heterogenität, die z. B. durch den Einbau verschiedener Monomereinheiten in unterschiedlicher Sequenzabfolge erhalten wird. Darüber hinaus können die Makromoleküle bedingt durch die Synthese unterschiedliche funktionelle Gruppen sowie eine unterschiedliche Architektur aufweisen (Abb. 6).



**Abb. 6:** Strukturvielfalt von Polymeren.

Viele bereits existierende analytische Methoden geben einen kleinen Einblick in die Strukturvielfalt der Polymeren. Dennoch müssen ständig neue Methoden sowie deren Kombinationen für neue Fragestellungen entwickelt werden. Hinsichtlich der Analytik von Epoxidharzen entwickelten beispielsweise Mesmer und Mitarbeiter eine Methode zur Trennung von  $\gamma$ -Butyrolacton und  $\gamma$ -Hydroxybutyrat in epoxidharzbasierenden Resisten mit Hilfe der Kopplung von HPLC und UV/Vis-Spektroskopie <sup>[39, 40]</sup>. Fraga und Rodríguez konnten dagegen mittels thermogravimetrischer Untersuchungen Vorhersagen über die Lagerzeit eines einfachen Epoxidharzsystems ermitteln <sup>[41]</sup>. Einflüsse des Softbake und des Post Exposure Bake wurden beispielsweise von Anhoj und Zhang untersucht <sup>[42-44]</sup>. Zhang und Mitarbeiter führten ebenso Studien zum Effekt der Bestrahlungsdosis für die Herstellung einer Replikationsmaske für Mikrokanäle durch <sup>[45]</sup>. Weitere Untersuchungen beispielsweise bezüglich der Säurediffusion <sup>[46]</sup> und insbesondere der Zersetzung <sup>[47-51]</sup> eines epoxidharzbasierenden Resists wurden durchgeführt. Aufgrund vieler Untersuchungen und der Verwendung geeigneter analytischer Methoden wurden beispielsweise auch Modelle für das Verhalten eines Resists während des Härtens mittels Elektronenstrahls <sup>[52]</sup> sowie für die Beschreibung der Gelentwicklung in chemisch verstärkten Negativresisten entwickelt <sup>[53]</sup>.

Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Trenn- und Analysemethoden erläutert.

### 2.3.1 Flüssigchromatographie

In der Polymeranalytik dienen vor allem chromatographische Trennverfahren zur Bestimmung chemischer Unterschiede in Polymeren. Bei einem gegebenen chromato-

graphischen System beruht der Trennprozess auf der selektiven Verteilung der zu untersuchenden Substanzen zwischen der mobilen und stationären Phase und kann vereinfacht durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung beschrieben werden.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT\ln K_d \quad (1)$$

Der Verteilungskoeffizient  $K_d$  beschreibt dabei das Verhältnis der gelösten Polymermoleküle zwischen der mobilen und stationären Phase.  $K_d$  ist direkt mit einer Änderung der freien Energie  $\Delta G$  verbunden. Weiterhin zeigt die Gleichung 1 eine Abhängigkeit der Trennung von enthalpischen,  $\Delta H$ , und entropischen,  $\Delta S$ , Effekten. Daraus ergeben sich vereinfacht drei Arten der Chromatographie. Die Adsorptionschromatographie (LAC) beruht auf Oberflächenwechselwirkungen zwischen Polymer und Säulenmaterial, daher ist hier die Enthalpieänderung ausschlaggebend. Für die Größenausschlusschromatographie (SEC) spielt das Eindringen der Polymermoleküle in die Poren eine bedeutende Rolle, d. h., hier steht der Entropieterm im Vordergrund. Im Falle, dass sich entropische und enthalpische Effekte ausgleichen, tritt der Fall der Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption ein (LC-CC) <sup>[54-60]</sup>.

Zur Charakterisierung von Epoxidharzen wurde eine Vielzahl chromatographischer Methoden verwendet. Beispielsweise führten Pan und Mitarbeiter Modifikationen zur Optimierung thermischer und physikalischer Eigenschaften eines Epoxidharz/Härter-Systems durch und untersuchten die neuen Systeme unter anderem mittels Größenausschlusschromatographie <sup>[61]</sup>. Zur Analyse der Zersetzung von Epoxidharzen wurde ebenfalls die Größenausschlusschromatographie eingesetzt <sup>[48Fehler! Textmarke nicht definiert.]</sup>. Mit Hilfe der Ultrafast-LC konnten Pursch und Mitarbeiter eine Auftrennung von Epoxidharzoligomeren unter kritischen Bedingungen erzielen <sup>[62]</sup>. Eine Kombination aus LAC und SEC, eine so genannte zweidimensionale Chromatographie, lieferte Adrian und Mitarbeitern genauere Informationen über den Zusammenhang von Funktionalität, Molekulargewicht und Verzweigung der untersuchten Epoxidharze <sup>[63]</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur die Größenausschluss-, die Gradientenchromatographie (eine Spezialform der Adsorptionschromatographie) sowie die Zweidimensionale Flüssigchromatographie zur Charakterisierung der Novolak-Epoxidharze verwendet.

### 2.3.1.1 Größenausschlusschromatographie

In der Polymeranalytik wird die Größenausschlusschromatographie (GPC) standardmäßig zur Bestimmung des Molekulargewichts angewendet. Bei dieser Methode wird das Polymer in verdünnter Lösung gemäß seinem hydrodynamischen Volumen,  $V_h$ , getrennt. Das hydrodynamische Volumen stellt eine Funktion der Kettenlänge, der chemischen Zusammensetzung und der Konformation der Polymermoleküle dar.

Für eine GPC-Anlage, bestehend aus einem Degaser, einer Pumpe, einem Autosampler, einem Säulenofen und einem Detektor, werden Säulen verwendet, deren Säulenmaterial, die stationäre Phase, unterschiedliche Porengrößen aufweist. Als häufigstes Packungsmaterial wird vernetztes Styrol-Divinylbenzol-Copolymer (SDV) verwendet, welches in einem thermodynamisch guten Lösungsmittel gequollen wird. Je größer der Durchmesser der Poren des Packungsmaterials ist, desto größere Moleküle können hinein diffundieren. Beim Eindringen in die Poren treten Konformationsänderungen auf, wobei sich unterschiedliche Verweilzeiten der Makromoleküle in Abhängigkeit des Molekulargewichts ergeben. Damit ist die ideale SEC ein rein entropischer Prozess <sup>[64-67]</sup>, d. h.  $\Delta H=0$  und die Gleichung 1 ergibt sich zu

$$\Delta G = -T\Delta S = -RT\ln K_{d,SEC}, \quad K_{d,SEC} = e^{\frac{\Delta S}{R}} \quad (2)$$

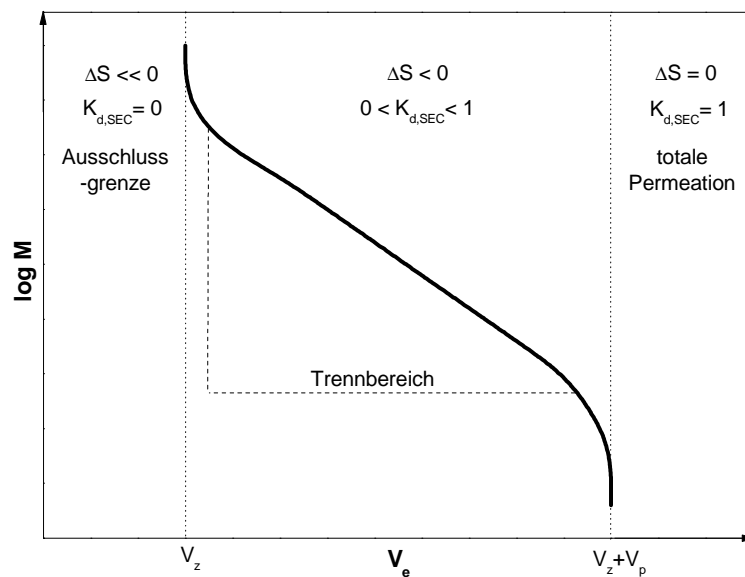
Bei einem Entropieverlust ( $\Delta S < 0$ ) nimmt der Verteilungskoeffizient  $K_{d,SEC}$  Werte zwischen Null und Eins an. Können die Makromoleküle ohne jegliche Konformationsänderung in das Porenvolumen diffundieren, so ergibt sich  $K_{d,SEC}=1$  und man bezeichnet diesen Fall als totale Permeation. Sind die Makromoleküle dagegen zu groß, um überhaupt in die Poren einzudringen, spricht man von der Ausschlussgrenze,  $K_{d,SEC}=0$  (Abb. 7).

Das Elutionsvolumen  $V_e$  ergibt sich somit in Abhängigkeit vom Zwischenkornvolumen  $V_z$  und dem Porenvolumen  $V_p$  zu

$$V_e = V_z + K_{d,SEC} \cdot V_p \quad (3)$$

Bei der realen SEC sind enthalpische Effekte nicht auszuschließen. Um adsorptive Wechselwirkungen der Moleküle mit der stationären Phase weitgehend zu unterdrücken, wird

ein thermodynamisch gutes Lösungsmittel als Eluent verwendet. Damit liefert die Enthalpieänderung nur einen geringen Beitrag ( $T\Delta S \gg \Delta H$ ).



**Abb. 7:** Molmassenabhängigkeit des Elutionsvolumens bei der SEC.

Da die SEC eine Relativmethode ist, muss zur Bestimmung des Molekulargewichts ein Zusammenhang zwischen Elutionsvolumen und Molmasse hergestellt werden. Zur quantitativen Bestimmung des Molekulargewichts wird deshalb eine Kalibration mit kommerziell erhältlichen Polymerstandards durchgeführt, die eine engverteilte Molekulargewichtsverteilung aufweisen. Trägt man die unterschiedlichen Molmassen dieser Standards logarithmisch gegen das Elutionsvolumen auf, so ergibt sich eine Kalibrationskurve, die nur für dieses Polymer gültig ist (Abb. 7). Für komplexe Polymere, wie z. B. Blends, Pfropfcopolymere und Epoxidharze sind jedoch keine Polymerstandards erhältlich, wodurch eine einfache Kalibrierung erschwert wird. Hier werden häufig Polymethylmethacrylat- oder Polystyrolkalibrationen verwendet. Die erhaltenen Molmassenverteilungen stellen damit nur eine Annäherung dar, da sich chemisch unterschiedliche Polymere bei gleichem Molekulargewicht in ihren hydrodynamischen Volumina unterscheiden. Koppelt man die SEC mit molmassensensitiven Detektoren, wie beispielsweise mit dem Lichtstreu- oder dem Viskositätsdetektor, wird die Bestimmung von absoluten Molmassen ermöglicht. Mit Hilfe des Viskositätsdetektors kann eine so genannte universelle Kalibrierung durchgeführt werden. Diese Art der Kalibrierung konnte schon für viele Copolymere<sup>[68, 69]</sup> und unterschiedliche Polymerarchitekturen<sup>[70]</sup> bestätigt werden.



### 2.3.1.2 Adsorptionschromatographie

Zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung beziehungsweise der Funktionalitätsverteilung einer Polymerprobe eignen sich Methoden der Wechselwirkungschromatographie wie beispielsweise die Adsorptions- und Gradientenchromatographie.

Die ideale Adsorptionschromatographie (LAC) stellt den Grenzfall  $\Delta S=0$  dar, d. h. hier ist die Trennung durch reine enthalpische Effekte begründet. Der Verteilungskoeffizient  $K_{d,LAC}$  kann damit nur Werte größer oder gleich Eins annehmen.

$$\Delta G = \Delta H = -RT \ln K_{d,LAC}, \quad K_{d,LAC} = e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (4)$$

Die Trennung, die hier auf porösen oder nicht porösen stationären Phasen erfolgen kann, wird durch die enthalpische Wechselwirkung der Moleküle mit der Oberfläche der stationären Phase beschrieben. In Bezug auf das Elutionsvolumen ergeben sich daraus jedoch zwei Grenzfälle. Der erste Fall beschreibt dabei die Wechselwirkung der Makromoleküle an der Oberfläche der stationären Phase, wenn entweder keine oder unzugängliche Poren vorhanden sind (Gl. 5). Im zweiten Fall können Makromoleküle ohne Konformationsänderungen in die Poren diffundieren und dort ebenfalls Wechselwirkungen mit der stationären Phase eingehen (Gl. 6).

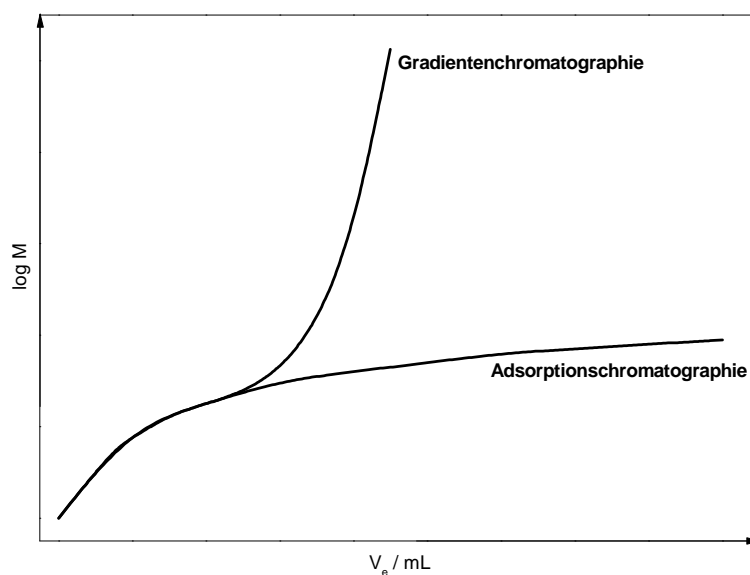
$$V_e = V_z + K_{d,LAC} \cdot V_s \quad (5)$$

$$V_e = V_z + K_{d,LAC} \cdot (V_p + V_s) \quad (6)$$

Im Unterschied zur idealen LAC treten bei der realen LAC Konformationsänderungen der Makromoleküle beim Eindringen in die Poren auf. Der Verteilungskoeffizient wird demnach durch die enthalpischen Wechselwirkungen an der Oberfläche der stationären Phase sowie an der Porenwand als auch von den entropischen Effekten durch die Porengröße beeinflusst. Eine große Oberfläche ist daher für diese Trennmethode günstig.

Da mit wachsendem Molekulargewicht die Anzahl der Monomereinheiten im Molekül, die mit der stationären Phase wechselwirken können, ansteigt, ist im Elutionsverhalten eine Molmassenabhängigkeit zu beobachten. Der Grund hierfür ist die bei wachsender Kettenlänge ansteigende Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkung (Adsorption) mehrerer Monomereinheiten gleichzeitig. Dies hat zur Folge, dass die Makromoleküle nach steigender Molmasse eluiert werden.

Die Gradientenchromatographie ist ein Spezialfall der Adsorptionschromatographie und wurde in der Polymeranalytik entwickelt, um Polymere bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung zu trennen, wobei der Molmasseneffekt im niedermolekularen Bereich vernachlässigt werden kann <sup>[71]</sup>. Außerdem dient sie zur vollständigen Elution auch hoher Molmassen bei denen durch multiple Anlagerung eine irreversible Adsorption stattfindet. Die Makromoleküle werden zunächst auf der stationären Phase adsorbiert. Durch einen Lösungsmittelgradienten werden mit zunehmender Lösungsmittelstärke Polymermoleküle mit gleicher chemischer Zusammensetzung bei entsprechender mobiler Phase beim gleichen Elutionsvolumen eluiert (Abb. 8).



**Abb. 8:** Molmassenabhängigkeit bei isokratischer LAC und bei der Gradientenchromatographie.

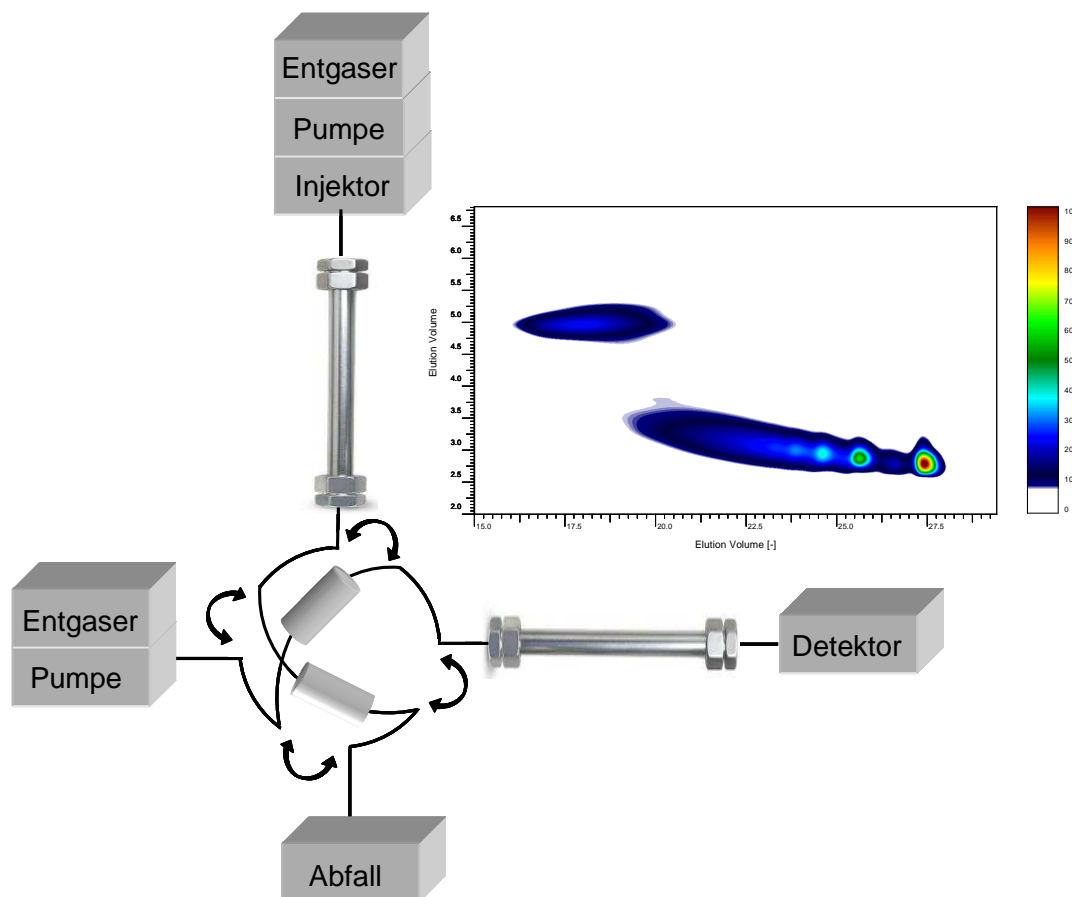
Der ab einer bestimmten Molmasse eintretende vernachlässigbare Molmasseneffekt kommt dadurch zustande, dass mit Zunahme der Lösungsmittelstärke nahezu kritische Bedingungen ( $\Delta H = T\Delta S$ ) erreicht werden <sup>[72]</sup>. Bei einer bestimmten Lösungsmittelzusammensetzung wird die Wechselwirkung mit der stationären Phase soweit abgeschwächt, dass die enthalpischen und entropischen Beiträge nahezu gleich sind und die Desorption nur noch von der chemischen Zusammensetzung der Wiederholungseinheiten abhängt. Damit werden chemisch gleiche Makromoleküle, unabhängig von ihrem Molekulargewicht, zur gleichen Zeit eluiert.

### 2.3.1.3 Zweidimensionale Flüssigchromatographie

Synthetische Polymere zeigen aufgrund verschiedener molekularer Eigenschaften eine Vielzahl an Verteilungen. Die genaue Charakterisierung von Polymeren mit multiplen Verteilungen ist daher sehr schwierig. Für eine vollständige Charakterisierung komplexer Polymere sollten idealerweise chromatographische Trennmethode, die das Polymer ausschließlich in Bezug auf eine molekulare Eigenschaft auftrennen, zu einer multidimensionalen Analysemethode kombiniert werden. Die praktische Form der multidimensionalen Analyse stellt die zweidimensionale Flüssigchromatographie (2D-LC) dar, die durch Kopplung zweier LC-Trennmethode on-line oder off-line durchgeführt werden kann. Balke und Patel gehörten zu den ersten, die durch eine SECxSEC-Kopplung unter Verwendung verschiedener Eluenten eine Trennung von Copolymeren bezüglich ihres Molekulargewichts und ihrer chemischen Zusammensetzung erzielten <sup>[73]</sup>. Mit der stark zunehmenden Verwendung der on-line-2D-LC für die Charakterisierung komplexer synthetischer Polymere während der letzten Jahre entwickelte sich eine Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten verschiedener LC-Methoden <sup>[74]</sup>. Prinzipiell sind alle Kombinationen an LC-Methoden möglich. In der Praxis müssen jedoch einige Randbedingungen beachtet werden. Zum einen müssen die gewählten mobilen Phasen miteinander verträglich sein, da es sonst zum sogenannten Break-Through-Effekt kommt, und zum anderen muss die zweite LC-Trennung mit einer hohen Wiederholungsrate erfolgen. Die am häufigsten verwendete Kombination stellt daher die LAC-SEC-Kopplung dar.

Die Wechselwirkungschromatographie trennt die Oligomere bezüglich ihrer Wechselwirkungsstärke mit der stationären Phase, welche üblicherweise durch die Lösungsmittelzusammensetzung (Lösungsmittelgradient <sup>[38, 75, 76]</sup>) oder Temperatur (Temperaturgradient <sup>[77, 78]</sup>) kontrolliert wird. Daher wird die Wechselwirkungschromatographie bevorzugt als erste Dimension verwendet, da sich eine hohe Wiederholungsrate des Gradienten in der zweiten Dimension als schwierig realisierbar erweist. Bei der Größenausschlusschromatographie werden vorwiegend thermodynamisch gute und chromatographisch starke Lösungsmittel verwendet. Dadurch wird das Problem der Lösungsmittelverträglichkeit bei der Injektion in die zweite Dimension minimiert. Ein weiterer Vorteil für die Verwendung der SEC als zweite Dimension ist der hohe Fluß, der zur Trennung verwendet werden kann.

Der typische Aufbau einer Anlage zur zweidimensionalen Flüssigchromatographie ist in Abb. 9 dargestellt.



**Abb. 9:** Schema für eine Anlage der zweidimensionalen Flüssigchromatographie.

Die beiden chromatographischen Trennmethode sind über ein 8-Port-Schaltventil miteinander verbunden. Dies ermöglicht, dass zwei Probenschleifen abwechselnd geschaltet werden können. Die erste Probenschleife wird zunächst mit dem Eluat der ersten Dimension bei niedriger Flussrate befüllt und anschließend in die zweite Dimension injiziert und charakterisiert. Währenddessen wird die zweite Probenschleife befüllt und nach Analyse der vorherigen Fraktion wiederum in die zweite Dimension injiziert. Durch das Wiederholen dieses Vorgangs wird das Elugramm der ersten Dimension in Fraktionen der Größe der Probenschleife zerlegt und ohne zeitliche Verzögerung in der zweiten Dimension analysiert. Die Darstellung der beiden Elugramme erfolgt durch einen Konturplot, wobei die erste Dimension entlang der y-Achse und die zweite Dimension entlang der x-Achse dargestellt werden. Die Signalintensität wird durch die z-Achse beschrieben und wird bei einer zweidimensionalen Darstellung als Farbkodierung angegeben.

### 2.3.2 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie

Die FTIR-Spektroskopie ist eine instrumentelle Weiterentwicklung der IR-Spektroskopie. Die Grundidee stellt dabei die Erfassung des gesamten Spektrums über ein Interferenzverfahren dar, welches durch die simultane Aufnahme aller Frequenzen des IR-Spektrums im Detektor den zeitaufwändigen Wellenlängen-Scan überflüssig macht.

Mit Hilfe eines Interferometers wird zu jeder Zeit gleich intensive, polyfrequente IR-Strahlung in ein Interferogramm umgewandelt. Das Interferogramm stellt dabei keine Funktion der Frequenz dar, sondern der Zeit und wird durch eine mathematische Operation (Fourier-Transformation) in ein Spektrum rückübersetzt. Gerätetechnisch wird hierbei ein Michelson-Interferometer verwendet.

Gegenüber der konventionellen IR-Spektroskopie zeichnet sich diese Methode durch eine erhebliche Zeitersparnis (Multiplex-Vorteil), ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis (Jacquinot-Vorteil) sowie eine hohe Wellenzahl-Präzision (Connes-Vorteil) aus.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende zwei Techniken der FTIR-Spektroskopie zur Charakterisierung der Epoxidharze sowie der daraus hergestellten Photoresiste angewendet.

#### 2.3.2.1 FTIR-Spektroskopie mittels doppelter Transmission

Für die Untersuchung des Reaktionsverhaltens aufgetragener Resistschichten bietet sich die FTIR-Spektroskopie mittels doppelter Transmission an. Diese Methode besitzt den Vorteil, dass die Probe vergleichsnah dem Lithografie-Prozess charakterisiert werden kann.

Der Resist wird dabei auf ein Substrat aufgeschleudert, wobei das Substrat im zu beobachtenden Bereich ( $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ) keine Absorption aufweisen darf. Standardmäßig wird dafür Germanium verwendet, welches an der unteren Seite mit Aluminium beschichtet ist. Die Aluminiumschicht ist für die Rückreflexion des IR-Strahls durch die Probe verantwortlich. Die maximale Schichtdicke des aufgetragenen Resists ist abhängig von seinem Absorptionskoeffizienten, beträgt jedoch nur wenige Mikrometer.

Der zu charakterisierende Resist kann nun nach jedem Teilprozess der Lithographie mittels FTIR-Spektroskopie untersucht werden. Diese Methode liefert genaue Informationen über das Reaktionsverhalten nach dem jeweiligen Prozessschritt sowie über den Polymerisationsgrad des Resists.

Mittels herkömmlicher FTIR-Spektroskopie konnten Boey und Mitarbeiter am Beispiel einfacher Epoxidharzmonomere sowie unterschiedlicher photoaktiver Komponenten

zeigen, dass mit ansteigender Bestrahlungsdosis die Epoxidumsetzung erhöht wird und eine Mindestkonzentration an photoaktiver Komponente vorliegen muss, um eine optimale Vernetzung zu erreichen <sup>[79, 80]</sup>. Keller und Mitarbeiter konnten den Anstieg der Vernetzungsdichte mit zunehmender Bestrahlungsdosis auch für einen Resist basierend auf einem Novolak-Epoxidharz bestätigen <sup>[34]</sup>. Allerdings wurde in keinem Fall, weder in der Modellreaktion von einfachen Epoxidharzmonomeren noch in der Untersuchung des Resists ein vollständiger Epoxidumsatz festgestellt. Boey und Mitarbeiter erklärten dies durch zunehmende Verschlaufung der längsten Polymerketten und daraus resultierender Isolation der Epoxidgruppen mit zunehmender Polymerisation <sup>[44]</sup>. Priola und Mitarbeiter untersuchten unter anderem den Einfluss alkoholischer Additive auf die UV-Aushärtung von Epoxidharzbeschichtungen <sup>[81]</sup>. Dabei konnten sie mittels FTIR-Untersuchungen dünner Schichten zeigen, dass mit zunehmendem Alkoholgehalt der Epoxidumsatz ansteigt. Sie nahmen an, dass die Hydroxylgruppen mit den wachsenden Polymerketten durch Kettenaustauschreaktionen wechselwirken, so dass die Flexibilität des Films erhöht, die Mobilität gesteigert und eine höhere Umsetzung der Epoxidgruppen erreicht wird. Der Einfluss von Benzylalkoholen auf die kationische Polymerisation von Epoxidharzmonomeren in dünnen Schichten wurde ebenfalls von Crivello und Mitarbeitern mittels FTIR-Untersuchungen bestimmt <sup>[82]</sup>. Sangermano und Mitarbeiter untersuchten dagegen mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie die Kinetik der Polymerisationsreaktion von mono- und difunktionalen Epoxidharzmonomeren unter Zugabe von Hydroxylvinylether <sup>[83]</sup>. Den Effekt der thermisch induzierten Polymerisation eines auf SU-8 basierenden Resists wurde mittels FTIR-Spektroskopie von Won und Mitarbeitern verfolgt <sup>[84]</sup>. Die IR-spektroskopische Analyse der Reaktion von Epoxidharzen mit unterschiedlichen Sulfoniumsalzen erfolgte durch Falk und Crivello <sup>[85, 86]</sup>. Desweiteren ermöglicht die FTIR-Spektroskopie <sup>[87-93]</sup> die Verfolgung einer bestimmten Reaktion durch Änderung einer kontrollierbaren physikalischen Variablen.

Bis zur Fertigstellung dieser Arbeit war noch keine Veröffentlichung bekannt, die diese Methode der FTIR-Spektroskopie zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens von epoxidharzbasierenden Negativresisten nutzte.

### 2.3.2.2 Abgeschwächte Totalreflexions-Infrarot-Spektroskopie

Die Einführung der ATR-Spektroskopie (Attenuated Total Reflectance) im Jahre 1960 durch Harrick und Fahrenfort <sup>[94, 95]</sup> ermöglichte die Untersuchung von Oberflächen mit relativ wenig Aufwand.

Die ATR-Methode nutzt die auftretenden Brechungs- oder Reflexionseffekte einer elektromagnetischen Welle beim Übergang von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium ( $n_1 > n_2$ ) aus. Das dichtere Medium wird in der ATR-Spektroskopie auch als „Internal Reflection Element“ (IRE) bezeichnet. Schon 1890 konnte Wiener in einem Experiment zeigen, dass bei Lichtwellen, die an einer Spiegeloberfläche reflektiert werden, eine stehende Welle entsteht <sup>[96-98]</sup>. Trotz der Reflexion des Strahls am Spiegel dringt eine stark gedämpfte Welle mit einer Eindringtiefe von weniger als 100 nm in das Metall ein. Findet die Totalreflexion nicht an einer Metalloberfläche statt, beträgt die Eindringtiefe der Welle etwa das Vierfache der Wellenlänge <sup>[99]</sup>.

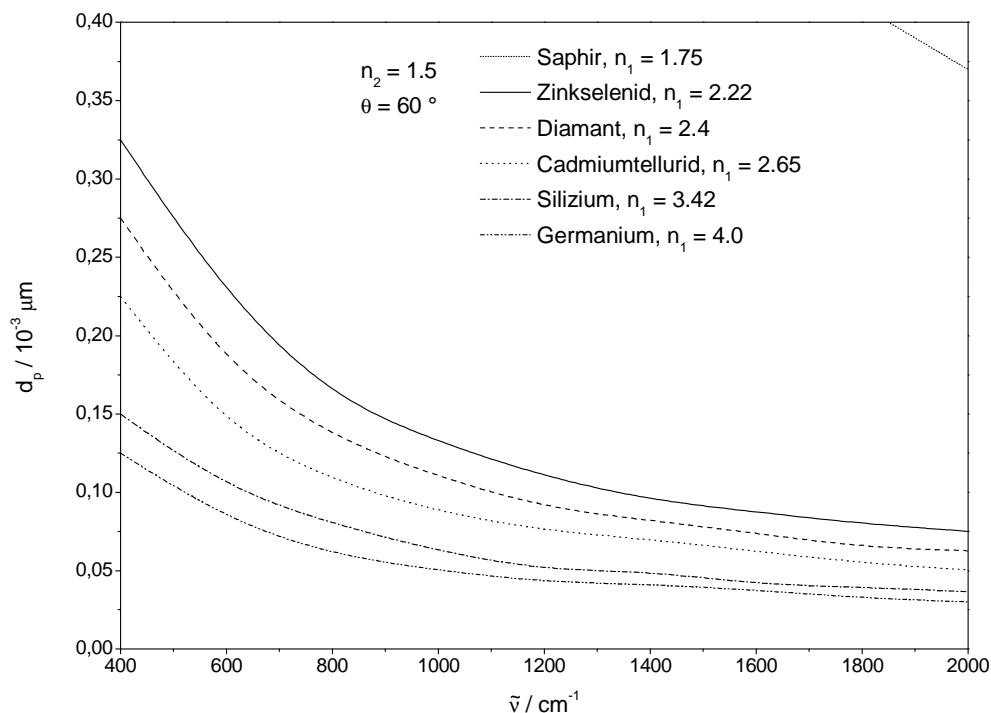
Die ATR-Spektroskopie beruht auf dieser Eigenschaft der elektromagnetischen Welle, die bei Totalreflexion in ein angrenzendes, optisch dünneres Medium eindringt. Die Welle pflanzt sich im Medium in z-Richtung fort und wird in diesem exponentiell gedämpft. Daher wird sie auch als abklingende oder evaneszente Welle bezeichnet. Da die Lichtwelle bei jeder Reflexion an Intensität verlieren würde, findet kein Energietransport in x- bzw. der Ausbreitungsrichtung der Strahlung statt. Dieses Verhalten entspricht jedoch nicht mehr der Totalreflexion. Ist jedoch eine Ausbreitung in einem absorbierenden Medium möglich, wird ihr Energie entzogen und die reflektierende Welle geschwächt. Dies führt zur abgeschwächten Totalreflexion, dem ATR-Effekt <sup>[100]</sup>. Die Intensität dieser Welle nimmt in Abhängigkeit von der Eindringtiefe  $d_p$  exponentiell ab.

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (7)$$

Für die maximale theoretische Eindringtiefe ermittelte Mirabella <sup>[100]</sup> einen Wert von  $3d_p$ , damit ist die tatsächliche Eindringtiefe deutlich größer. Den größten Teil der Information erhält man jedoch aus den grenzflächennahen Schichten. Dies ist der Bereich, in dem die Intensität der evaneszenten Welle am stärksten ist.

Aus Gleichung 7 ist ersichtlich, dass  $d_p$  abhängig vom Einfallswinkel  $\theta$ , der verwendeten Wellenlänge  $\lambda$  und dem Brechungsindexverhältnis der Probe  $n_2$  zum

Reflexionselement  $n_1$  ist (Abb. 10). Bei Zunahme des Einfallswinkels und der Wellenlänge sowie bei Abnahme des Brechungsindexverhältnisses, nimmt auch die Eindringtiefe ab.



**Abb. 10:** Eindringtiefe  $d_p$  für verschiedene IRE-Materialien ( $n_1$ ) für  $\theta=60^\circ$  und  $n_2=1.5$  <sup>[101]</sup>.

Als hervorragende analytische Methode zur Oberflächencharakterisierung nutzten Hepburn und Mitarbeiter die ATR-Spektroskopie zur Untersuchung chemischer Veränderungen sowie die Zersetzung an der Oberfläche eines auf Bisphenol-A basierenden Resists in Abhängigkeit von der partiellen Entladung in unterschiedlichen Atmosphären <sup>[102]</sup>. Dagegen verwendeten Wu und Siesler die ATR-Spektroskopie zur genaueren Charakterisierung der OH-Bande von Epoxidharzen und konnten zeigen, dass sich diese aus der antisymmetrischen und symmetrischen OH-Streckschwingung und aus der Streckschwingung des partiell an das Epoxidharz gebundenen Wassers zusammensetzt <sup>[103]</sup>. Auch das Reaktionsverhalten von Epoxidharzen lässt sich mittels ATR-Spektroskopie untersuchen. So beobachteten beispielsweise Arasa und Mitarbeiter das Reaktionsverhalten von Epoxidharzmonomeren mit Lactonen, die unter anderem als Lösungsmittel für den Resist verwendet werden <sup>[104, 105]</sup>. Das Diffusionsverhalten kleiner Moleküle lässt sich ebenfalls gut mit Hilfe der ATR-Spektroskopie analysieren <sup>[106-109]</sup>. Beispielsweise verwendeten Li und Wu zur Charakterisierung des Diffusionsprozesses von Ethylenglycol in Epoxidharzen die ATR-Spektroskopie <sup>[110]</sup>.



### 2.3.3 Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization – Time of Flight

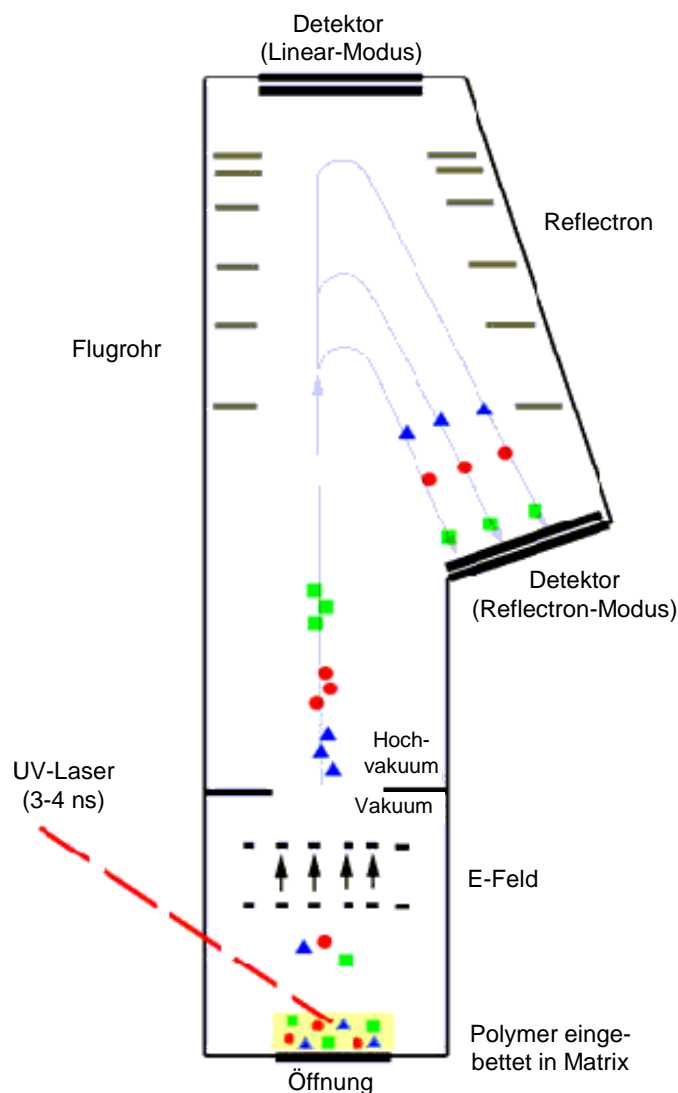
Die Matrixunterstützte Laser-Desorptions/Ionisations-Flugzeitspektrometrie (MALDI-ToF MS) ist eine gute Methode, um eine Vielzahl an Verbindungen zu charakterisieren. Wird das Verhältnis von Masse zu Ladung von Ionen in der Gasphase gemessen, ist es bei bekannter Ladung möglich, das Molekulargewicht eines ausgewählten Moleküls zu bestimmen und zu identifizieren.

Die MALDI-ToF-MS revolutionierte die Massenspektrometrie, die 2002 mit einem Nobelpreis für Herrn Kōichi Tanaka ausgezeichnet wurde. Außerdem entdeckten Karas und Hillenkamp<sup>[111]</sup>, dass bei Bestrahlung einer sogenannten Matrix mit einem gepulsten Laser, der eine Wellenlänge nahe einer resonanten Absorptionsbande dieser Matrixmoleküle besaß, ein Energietransfer sowie ein Desorptionsprozess induziert wurde, mit der Folge, dass ionisierte Matrix-Ionen in die Gasphase freigesetzt wurden. Viel wichtiger war jedoch die Beobachtung, dass ebenso Probenmoleküle, die in niedriger Konzentration in diese Matrix eingebettet wurden, durch die Laserbestrahlung ionisiert in die Gasphase überführt wurden.

Typischerweise erfolgt zur Charakterisierung der Probenmoleküle eine anschließende Trennung nach dem Verhältnis von Masse zu Ladung mit Hilfe eines so genannten Flugzeitanalysators (Flugrohr in Abb. 11)<sup>[112]</sup>. Die freigesetzten ionisierten Moleküle werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt und in das Flugrohr geleitet. Das elektrische Feld ist dabei so ausgelegt, dass die Moleküle identische kinetische Energien besitzen. Somit ergibt sich für kleinere Moleküle eine höhere Fluggeschwindigkeit als für größere.

$$E_{\text{kin}} = m \cdot v^2 \quad (2.2.2.1)$$

Das ToF-Massenspektrum stellt eine Aufnahme des Detektorsignals als eine Funktion der Zeit dar. Die Flugzeit eines Moleküls der Masse  $m$  und der Ladung  $z$  für die entsprechende Strecke ist proportional zu  $\sqrt{m/z}$ . Diese Beziehung kann für die Berechnung der Masse des Ions genutzt werden und das ToF-Massenspektrum lässt sich in ein konventionelles Massenspektrum mit dem Verhältnis der Masse zu Ladung als x-Achse überführen.



**Abb. 11:** Aufbau und Funktionsweise des MALDI-ToF.

Als Matrices werden häufig aromatische Verbindungen verwendet, die bei entsprechender Laserwellenlänge ( $N_2$ ,  $\sim 337$  nm) einen möglichst hohen Absorptionskoeffizienten aufweisen. Sie müssen in der Lage sein, die Energie des Lasers aufzunehmen, um das Polymer vor Zerstörung zu schützen. Eine weitere Anforderung stellt die Isolation der Polymermoleküle von einander dar <sup>[113, 114]</sup>. Die am häufigsten verwendeten Matrices sind Dihydroxybenzoesäure, Sinapinsäurederivate sowie Indolacrylsäurederivate. Zusätzlich zur Matrix werden alkalische Salze wie beispielsweise Lithiumchlorid, Natriumchlorid oder Kaliumchlorid zugegeben, um die Konzentration ionisierter Spezies zu erhöhen und eine homogenere Ionisierung zu ermöglichen. Damit erweist sich die MALDI-ToF Massenspektrometrie insbesondere zur Charakterisierung von Polymeren als eine ausgezeichnete Möglichkeit zur schnellen und genauen Bestimmung des Molekulargewichts,

der Einbau der Wiederholungseinheiten sowie der Erkennung von Additiven und Verunreinigungen.

Für die Untersuchung von Epoxidharzen wurde bisher häufig Dihydroxybenzoesäure als Matrix verwendet und Lithium- oder Natriumchlorid zugesetzt <sup>[63, 115]</sup>. Kubisa nutzte unter anderem die MALDI-ToF-Massenspektrometrie, um die Ringöffnungspolymerisation von einfachen Epoxidharzmonomeren zu hyperverzweigten Polyethern zu untersuchen <sup>[116]</sup>. Eine andere Art der Massenspektrometrie, die Elektrospray-Massenspektrometrie, wurde dagegen von Cortes und Mitarbeitern mit der 2D-Chromatographie gekoppelt, um eine genaue Charakterisierung und Quantifizierung der Funktionalitäten eines epoxidharzbasierenden Photoresists als eine Funktion des Molekulargewichts zu erhalten <sup>[117]</sup>.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Charakterisierung der Novolak-Epoxidharz-Hauptkomponenten

Die Hauptkomponente des für den LIGA-Prozess verwendeten Negativresist ist ein spezielles Epoxidharz auf der Basis von Bisphenol A, das in der Literatur als SU-8 bezeichnet wird. Der Name SU-8 beschreibt dabei ein über Methylenbrücken verbundenes Tetramer des Bisglycidylethers des Bisphenol-A mit entsprechend acht Epoxidgruppen. Dieses Harz wurde von IBM entwickelt und 1989 patentiert<sup>[118]</sup>.

Synthetisiert wird das Novolak-Epoxidharz ausgehend vom Bisphenol-A. Im ersten Reaktionsschritt werden die Bisphenol-A-Einheiten in einer Polykondensation mit Formaldehyd miteinander verbrückt. Diese Brückenbildung erfolgt in *ortho*-Position zur OH-Gruppe des Bisphenol-A. Der zweite Reaktionsschritt ist die Epoxidierung der Bisphenol-A-Einheiten und erfolgt durch Reaktion mit Epichlorhydrin unter Zugabe von Natriumhydroxid. Zunächst findet eine Deprotonierung der phenolischen Einheit statt. Anschließend folgt der nucleophile Angriff des Sauerstoffs an den Epoxidring des Epichlorhydrins unter Abspaltung von Natriumchlorid (Abb. 12).

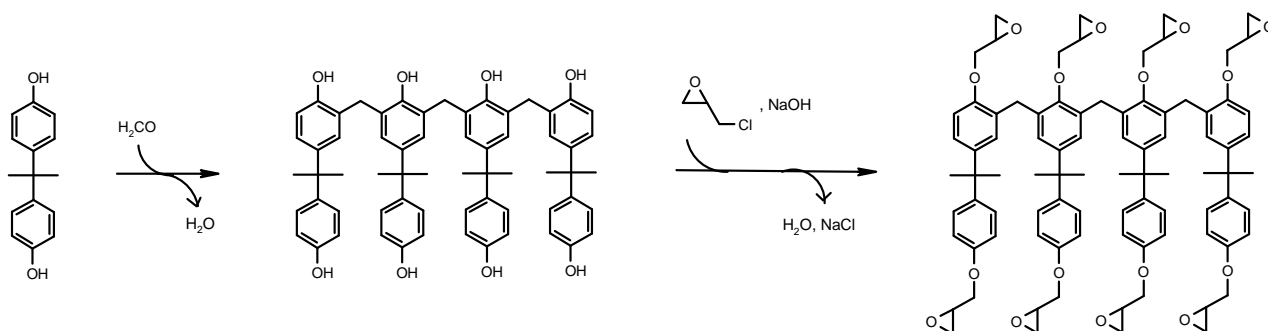


Abb. 12: Synthese des Novolak-Epoxidharzes SU 8.

Die abgebildete tetramere Struktur des Harzes ist jedoch nur eine Idealvorstellung. Schon im ersten Schritt der Polymersynthese werden neben dem Tetramer noch zusätzlich weitere Oligomere erhalten. Auch der zweite Reaktionsschritt, die Epoxidierung, erfolgt unvollständig. Braun und Schenck konnten mit ihren Studien zur Polymerisationskinetik sowie Modellierung der einzelnen Synthesestufen der Epoxidharzbildung zeigen, dass dabei Spezies mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen gebildet werden<sup>[119, 120]</sup>. Zum einen kann die Reaktion mit Epichlorhydrin unvollständig, d. h. Chlor wurde nicht abgespalten, oder gar nicht abgelaufen sein und es sind phenolische Hydroxylgruppen im entsprechenden

Oligomer vorhanden. Des Weiteren können auch Nebenreaktionen <sup>[Fehler! Textmarke nicht definiert.]</sup> stattfinden, wie z. B. die Hydrolyse des Epoxidrings, die durch Spuren von Wasser hervorgerufen wird. Die Herstellung eines exakt definierten Novolak-Epoxidharzes ist demnach unmöglich, was auch an den angegebenen Bereichen für den Epoxidierungsgrad kommerziell erhältlicher Epoxidharze erkennbar ist.

Sowohl die Molekulargewichts- als auch die Funktionalitätsverteilung des verwendeten Novolak-Epoxidharzes können einen wesentlichen Einfluss auf die Materialeigenschaften des resultierenden Resists während und nach dem Lithographie-Prozess ausüben. Daher ist es wichtig, mit Hilfe analytischer Methoden die Molekulargewichts- als auch die Funktionalitätsverteilung der jeweiligen EP-Harze zu charakterisieren, um entsprechende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ableiten zu können.

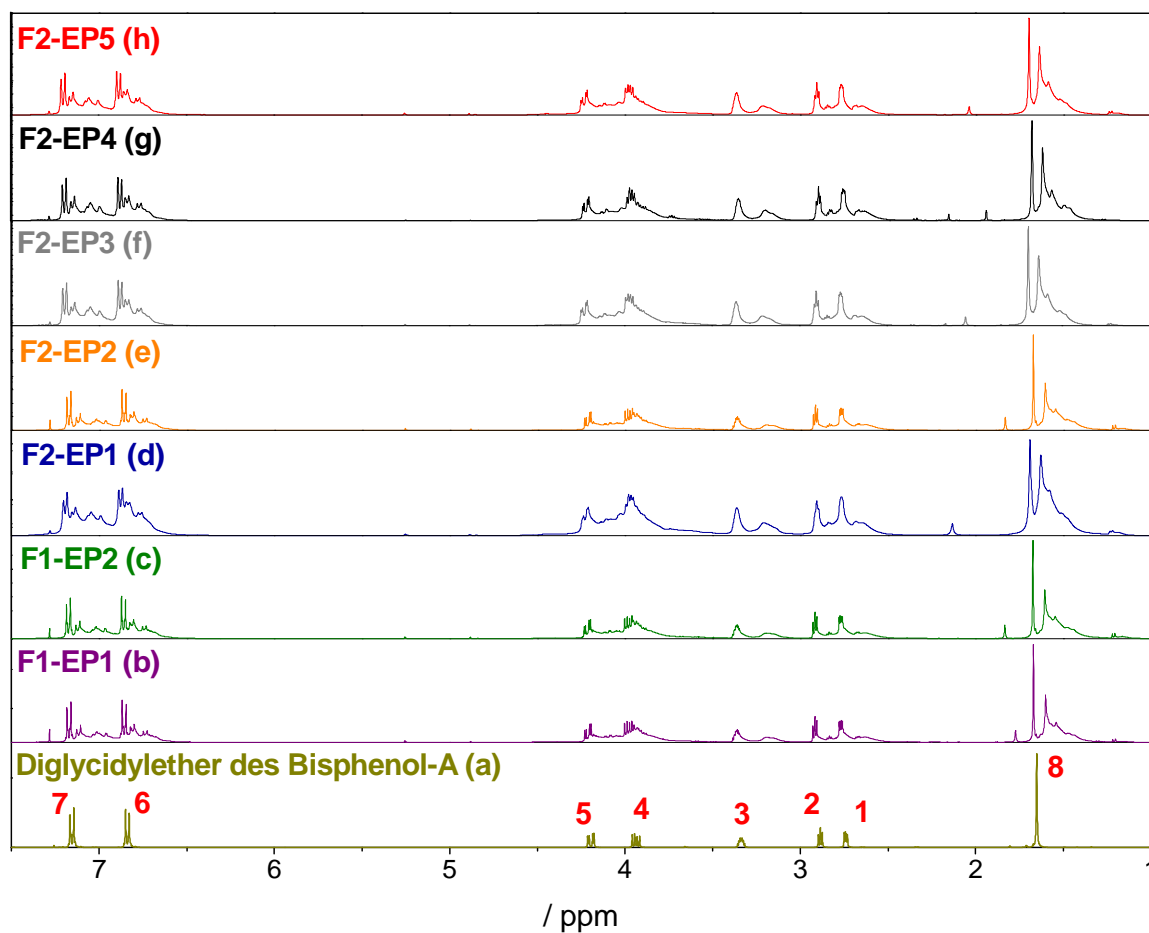
Im Rahmen dieser Arbeit wurden sieben Novolak-Epoxidharzproben verschiedener Hersteller sowie unterschiedlicher Chargen bezüglich ihrer Molekulargewichts- und Funktionalitätsverteilung untersucht (Tab. 1).

**Tab. 1:** *Verwendete Novolak-Epoxidharzproben verschiedener Hersteller sowie unterschiedlicher Chargen.*

	Hersteller		Charge
	1	2	
<b>F1-EP1</b>	X		a
<b>F1-EP2</b>	X		b
<b>F2-EP1</b>		X	a
<b>F2-EP2</b>		X	b
<b>F2-EP3</b>		X	c
<b>F2-EP4</b>		X	d
<b>F2-EP5</b>		X	e

### 3.1.1 Ergebnisse der NMR-Untersuchungen

Zur Strukturaufklärung der EP-Harze wurde die <sup>1</sup>H- sowie die <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie verwendet, die somit zur Bestimmung als auch zur Überprüfung der Polymerstruktur beitragen. In Abbildung 13 werden zunächst die erhaltenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der sieben untersuchten Novolak-Epoxidharzproben vergleichend zum Diglycidylether des Bisphenol-A dargestellt.

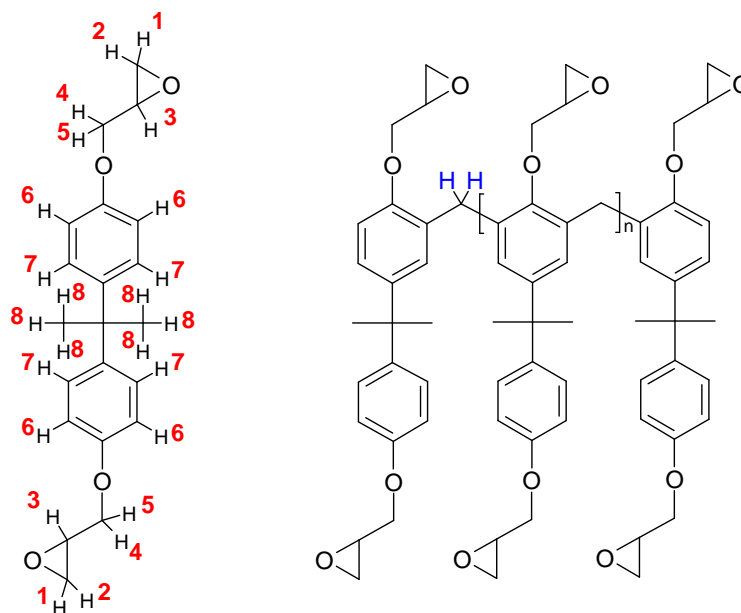


**Abb. 13:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der sieben untersuchten EP-Harzproben F1-EP1 (b), F1-EP2 (c), F2-EP1 (d), F2-EP2 (e), F2-EP3 (f), F2-EP4 (g) und F2-EP5 (h) sowie des Diglycidylethers des Bisphenol-A (a); Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .

Der erste Vergleich der Protonensignale zeigt, dass für jede der sieben Harzproben, gleiche Signale erhalten werden. Dies zeigt eine gemeinsame Struktur der Proben auf (Abb. 14). Im Gegensatz zum einfachen Monomer, dem Diglycidylether des Bisphenol-A, zeigen alle untersuchten Protonenspektren der untersuchten Harze die für Polymere charakteristischen Signalverbreiterungen auf.

Die aromatischen Protonen sind als Multipllett im Bereich 6,6 - 7,2 ppm gut zu erkennen. Dabei sind die Protonen in *ortho*-Position zum Sauerstoff (7) gegenüber den restlichen aromatischen Protonen (6) tieffeldverschoben. Die Protonen der beiden Methylgruppen (8) treten im Bereich von 1,4 - 1,7 ppm in Erscheinung. Der Bereich zwischen 2,4 und 3,4 ppm ist durch die Protonensignale der Epoxidgruppe gekennzeichnet. Dabei können den Protonen der Methylengruppe des Epoxids (1, 2), die im Vergleich zum Proton am dreifach substituierten Kohlenstoff (3) hochfeldverschobenen Signale zugeordnet werden. Der

Bereich zwischen 3,7 bis 4,3 ppm ist durch die überlagerten Signale der zwei unterschiedlichen Methylengruppen im Molekül gekennzeichnet. Die verbrückende Methylengruppe zwischen zwei Aromaten sollte entsprechend der Methylgruppe zwischen Epoxid und Sauerstoff (4, 5) ebenfalls bei etwa 4 ppm erscheinen.



**Abb. 14:** Molekülstrukturen des Novolak-Epoxidharzes und des Diglycidylethers des Bisphenol-A sowie die Signalzuordnung bezüglich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren.

Aus aufgenommenen Protonenspektren lässt sich durch einfache Verhältnisbildung neben der Qualifizierung ebenfalls eine Quantifizierung der Protonensignale und somit der mittlere Polymerisations- und Epoxidierungsgrad berechnen.

Für die untersuchten EP-Harzproben lässt sich der mittlere Polymerisationsgrad aus dem Verhältnis der aromatischen Protonen (6, 7) und der Protonen der Methylenebrücke bestimmen. Der erwartete Wert bei einem entsprechenden Tetramer liegt bei etwa 4,33. Aufgrund der Überlagerung der Signale der beiden unterschiedlichen Methylengruppen als auch der Signalbreite, kann hier jedoch keine Bestimmung des mittleren Polymerisationsgrades durchgeführt werden.

Aus dem Verhältnis der Epoxid- (1, 2, 3) und Methylprotonen (8) ergibt sich der mittlere Epoxidierungsgrad. Eine vollständig epoxidierte Harzprobe besitzt definitionsgemäss einen Epoxidierungsgrad von Eins.

Der aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Aufnahmen berechnete mittlere Epoxidierungsgrad der jeweiligen EP-Harzprobe wird in Tabelle 2 aufgeführt.

**Tab. 2:** Aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren berechnete mittlere Epoxidierungsgrade der sieben untersuchten Novolak-Epoxidharze.

Probe	mittlerer Epoxidierungsgrad
<b>F1-EP1</b>	0,87
<b>F1-EP2</b>	0,85
<b>F2-EP1</b>	0,87
<b>F2-EP2</b>	0,90
<b>F2-EP3</b>	0,95
<b>F2-EP4</b>	0,93
<b>F2-EP5</b>	0,86

Der Vergleich der mittleren Epoxidierungsgrade der untersuchten Proben mit dem Erwartungswert für vollständige Epoxidierung zeigt deutlich, dass die Werte nicht dem Idealwert von 1,00 entsprechen. Während die Harzproben des ersten Herstellers einen vergleichbaren Wert besitzen, treten bei den EP-Harzproben des zweiten Herstellers Unterschiede in den Werten für unterschiedliche Probenchargen auf. Trotz dieser Schwankungen und mit Ausnahme der Proben F2-EP1 und F2-EP5 besitzen diese Proben im Vergleich zu denen des Herstellers 1 einen höheren mittleren Epoxidierungsgrad. Die Probe F2-EP3 besitzt dabei den höchsten Wert und ist zu etwa 95 % epoxidiert. Die Probe F2-EP5 hat dagegen den niedrigsten mittleren Epoxidierungsgrad (0,86) und weist eine um etwa 10 % geringere Epoxidierung der Novolak-Epoxidharzoligomere auf.

Diese Unterschiede in den berechneten mittleren Epoxidierungsgraden beruhen auf dem zweiten Schritt der Novolak-Epoxidharz-Synthese, der Epoxidierung mittels Epichlorhydrin. Aufgrund unvollständig ablaufender Epoxidierung sowie Nebenreaktionen sind daher Oligomere mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen zu erwarten.

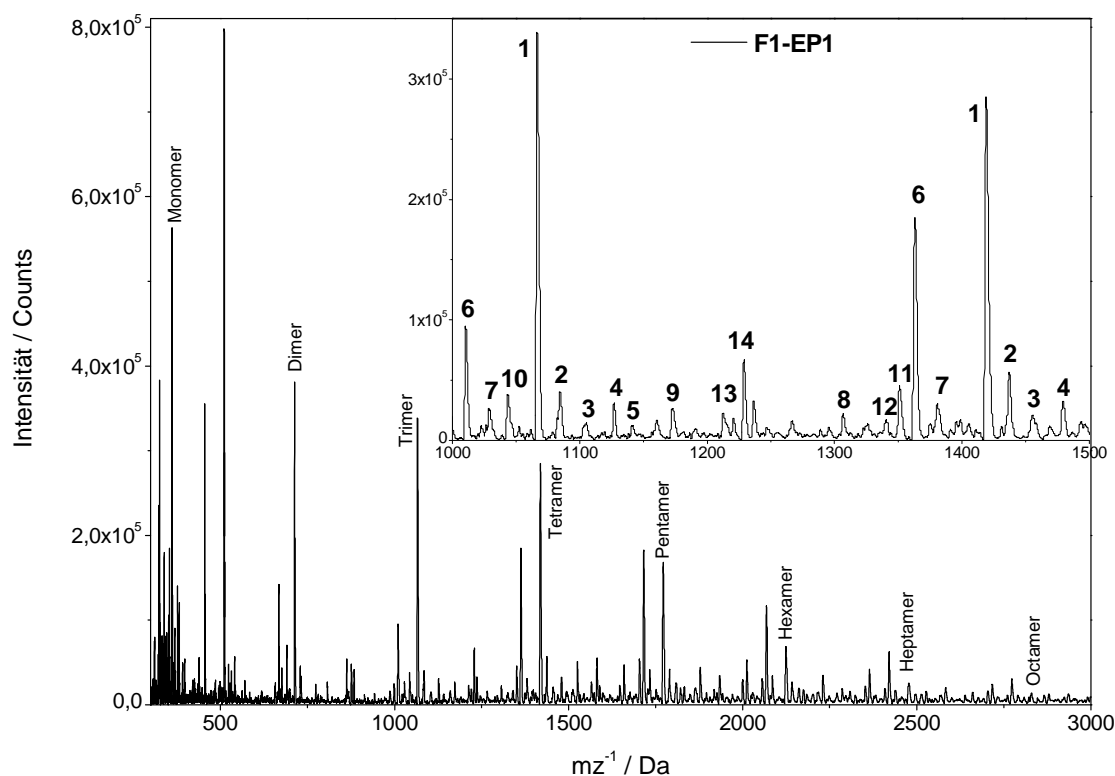
### 3.1.2 Ergebnisse der MALDI-ToF-Untersuchungen

Die MALDI-ToF-Massenspektrometrie eignet sich hervorragend dafür, einen ersten Eindruck über die Molekulargewichts- und besonders über die Funktionalitätsverteilung der vorliegenden Proben zu erhalten. Jedoch ist sie keine Absolutmethode, da nicht davon ausgegangen werden kann, dass alle Oligomere gleichmäßig ionisiert und detektiert werden.

Aufgrund der relativen Bestimmung der Molekulargewichts- und Funktionalitätsverteilung durch die MALDI-ToF-Massenspektroskopie sowie der Ähnlichkeit bezüglich des



Molmassenbereichs der erhaltenen Massenspektren der untersuchten EP-Harzproben wird nachfolgend nur das erhaltene Massenspektrum der Probe F1-EP1 dargestellt und diskutiert (Abb. 15). Die MALDI-ToF-Massenspektren der übrigen EP-Harzproben sowie eine ausführliche Liste mit den berechneten  $m/z$ -Werten für die einzelnen Oligomere sind im Anhang zu finden.



**Abb. 15:** MALDI-ToF-Massenspektrum der Novolak-Epoxidharzprobe F1-EP1 (Lösungsmittel: THF, Matrix: Dihydroxybenzoesäure/Dioxan).

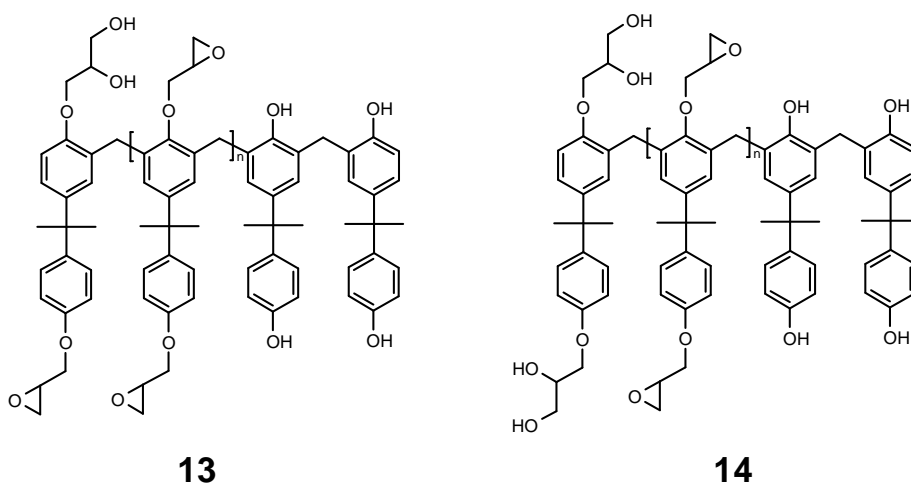
Ein starkes Signal im Spektrum liefern die vollständig epoxidierten Oligomere, wobei das Monomersignal bei 361 Da, das Dimersignal bei 714 Da und das Trimersignal bei 1066 Da erscheint. Daraus ergibt sich für die Wiederholungseinheit ein Wert von etwa 352 Da, die genau dem Diglycidylether des Bisphenol-A mit einer in *ortho*-Position substituierten Methylengruppe entspricht. In dem erhaltenen Massenspektrum werden zusätzlich zur vollständig epoxidierten Oligomerserie weitere Signalreihen gefunden, die ebenfalls eine Wiederholungseinheit von 352 Da aufweisen. Die Verschiebung dieser Serien in Bezug auf die vollständig epoxidierten Anteile deutet daraufhin, dass unterschiedliche Verteilungen im Polymer vorliegen, die durch verschiedene Funktionalitäten hervorgerufen werden.

In Abbildung 14 ist der Bereich von 1000 – 1500 Da vergrößert dargestellt. So lassen sich die einzelnen Oligomere besser erkennen. Eine Zuordnung der Peaks zu entsprechenden Strukturen gibt Tabelle 3 wider.

**Tab. 3:** Zuordnung der Novolak-Epoxidharz-Strukturen aus den MALDI-ToF-Massenspektren.

	<b>1</b>	<b>R<sub>1,2,3,4</sub>: epoxy</b>
	<b>2</b>	<b>R<sub>1,2,3</sub>: epoxy, R<sub>4</sub>: diol</b>
	<b>3</b>	<b>R<sub>1,2</sub>: epoxy, R<sub>3,4</sub>: diol</b>
	<b>4</b>	<b>R<sub>1</sub>: epoxy, R<sub>2,3,4</sub>: diol</b>
	<b>5</b>	<b>R<sub>1,2,3,4</sub>: diol</b>
	<b>6</b>	<b>R<sub>1,2,3</sub>: epoxy, R<sub>4</sub>: H</b>
	<b>7</b>	<b>R<sub>1,2</sub>: epoxy, R<sub>3</sub>: diol, R<sub>4</sub>: H</b>
	<b>8</b>	<b>R<sub>1,2</sub>: epoxy, R<sub>3,4</sub>: H</b>
	<b>9</b>	<b>R<sub>1</sub>: epoxy, R<sub>2,3,4</sub>: OH-Cl</b>
	<b>10</b>	<b>R<sub>1,2</sub>: epoxy, R<sub>3</sub>: H, R<sub>4</sub>: OH-Cl</b>
	<b>11</b>	<b>R<sub>1,2</sub>: diol, R<sub>3,4</sub>: H</b>
	<b>12</b>	<b>R<sub>1</sub>: epoxy, R<sub>2,3</sub>: H, R<sub>4</sub>: OH-Cl</b>

Den Signalserien **13** und **14** können die in Abbildung 16 gezeigten Strukturen zugeordnet werden. Bei diesen Oligomeren ist die Epoxidierung der Bisphenol-A-Einheiten nur sehr unvollständig abgelaufen.



**Abb. 16:** Novolak-Epoxidharz-Strukturen der Signalreihen 13 und 14.

Aus den erhaltenen Massenspektren lässt sich damit eine breite Molekulargewichts- als auch Funktionalitätsverteilung der untersuchten Novolak-Epoxidharzproben ableiten. Es sind Oligomere bis zu einem Polymerisationsgrad von sieben erkennbar. Höhere Oligomere können nicht ausgeschlossen werden, da nicht automatisch angenommen werden kann, dass alle Oligomere den Detektor erreichen und detektiert werden.

Diese breite Funktionalitätsverteilung ergibt sich aus der Synthese der untersuchten EP-Harze. Die ablaufenden Nebenreaktionen bewirken eine Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten der resultierenden funktionellen Gruppen. Mit der Härtung des Systems folgen daraus Unterschiede in der Netzwerkstruktur und damit in den Materialeigenschaften.

Eine detaillierte Analyse der Molekulargewichts- und Funktionalitätsverteilungen ist jedoch für eine genauere Untersuchung zur Ableitung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen notwendig. Dazu wird die Flüssigchromatographie verwendet, deren Ergebnisse im nachfolgenden Kapitel gezeigt und erläutert werden.

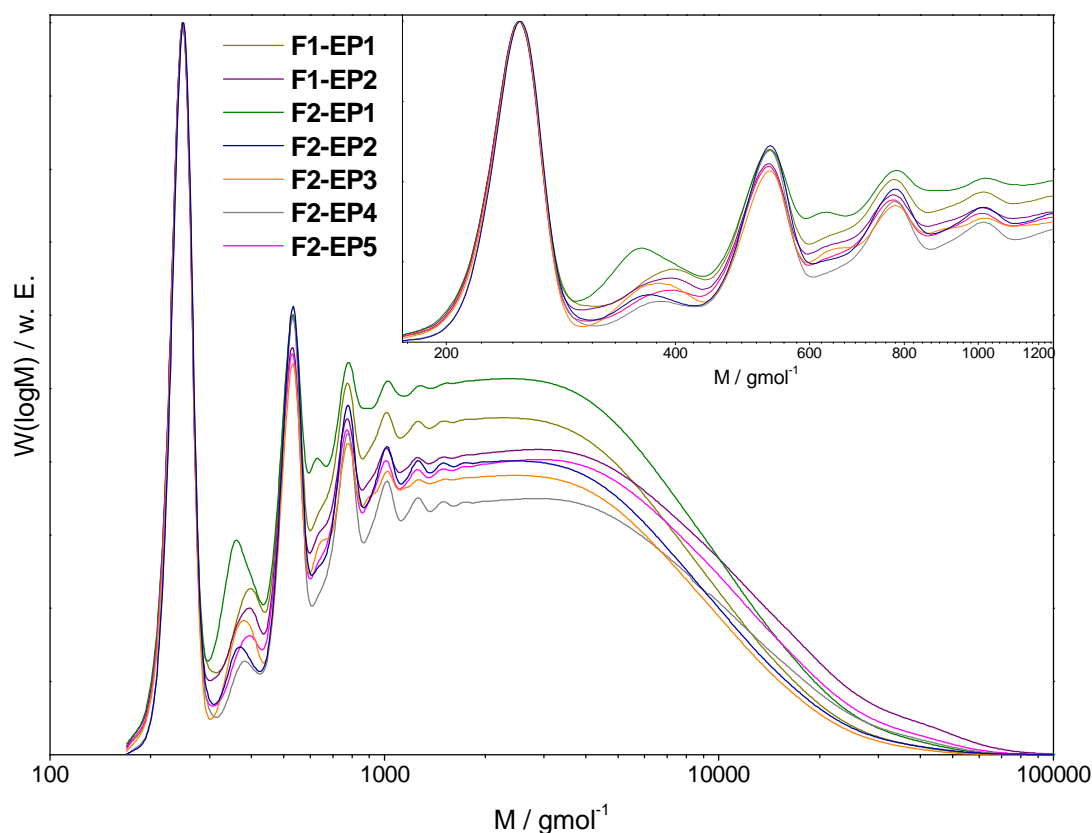
### 3.1.3 Chromatographie-Ergebnisse

#### *3.1.3.1 Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung*

Zur Untersuchung der Molekulargewichtsverteilungen der EP-Harzproben wurde eine konventionelle SEC-Apparatur verwendet. Als stationäre Phase dienten drei hintereinander geschaltete SDV-Säulen, die entsprechend ihrer Porosität eine optimale Trennung im zu erwartenden Molmassenbereich bieten. Um enthalpische Einflüsse auf die Trennung weitgehend auszuschliessen, wurde Tetrahydrofuran als Eluent gewählt. Zur Signaldetektion wurde ein Brechungsindexdetektor sowie ein UV-Detektor mit einer Anregungswellenlänge von 254 nm verwendet. Bei dieser Wellenlänge weisen die Bisphenol-A-Einheiten ein Absorptionsmaximum auf.

Zur Umrechnung der Chromatogramme in Molmassenverteilungen wurde das System mit engverteilten Polystyrol-Standards kalibriert, da für Novolak-Epoxidharze keine engverteilten molmassenbekannten Standards zur Verfügung stehen. Aufgrund der starken Abhängigkeit des hydrodynamischen Volumens von der chemischen Struktur der Polymerketten unterhalb von  $10\,000\text{ g mol}^{-1}$  war zu erwarten, dass die Molmassenbestimmung der EP-Harzproben mit Hilfe einer Polystyrolkalibration fehlerbehaftet ist. Die

erhaltenen Ergebnisse sind somit immer in Bezug zu Polystyrol zu betrachten. Die erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen der sieben EP-Harzproben sind in Abbildung 17 dargestellt.



**Abb. 17:** Molmassenverteilungen der Novolak-Epoxidharzproben durch SEC (stationäre Phase: PL-Gel Mixed D, PL Oligopore, Eluent: THF, Fluss: 1 mLmin<sup>-1</sup>, Injektionsvolumen: 100 µL, ζ: 35 °C, λ: 254 nm, Kalibration: Polystyrol).

Jede der untersuchten EP-Harzproben zeigt ein ähnliches Elutionsprofil. Im niedermolekularen Bereich findet eine gute Trennung in die einzelnen Oligomere statt, während im höhermolekularen Bereich nur ein breiter Peak erkennbar ist. Zusätzlich sind zwei Verteilungen erkennbar. Die Peaks bei etwa 250 gmol<sup>-1</sup>, 530 gmol<sup>-1</sup> und 780 gmol<sup>-1</sup> beschreiben dabei die Hauptverteilung, die den vollständig epoxidierten Oligomeren zugeordnet werden kann. Die intensitätsschwächeren Peaks bei etwa 360 gmol<sup>-1</sup> und 630 gmol<sup>-1</sup> entsprechen einer Nebenverteilung und können Oligomeren unterschiedlicher Funktionalität zugewiesen werden, die ein anderes hydrodynamisches Volumen im verwendeten Eluenten aufweisen als vollständig epoxidierte Oligomere. Hinweise auf die Anwesenheit unterschiedlicher funktioneller Gruppen konnte schon durch die MALDI-ToF-Massenspektrometrie (Abschnitt 3.1.2) erhalten werden.

Die erhaltenen mittleren Molmassen  $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$  und  $\overline{M}_z$  der jeweiligen Proben sind in Tabelle 4 aufgelistet.

**Tab. 4:** Berechnete mittlere Molmassen sowie die zugehörigen Polydispersitätsindices (PDI) der Novolak-Epoxidharzproben aus der SEC (Kalibration: Polystyrol).

	RI				UV (254 nm)			
	$\overline{M}_n / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\overline{M}_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\overline{M}_z / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PDI	$\overline{M}_n / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\overline{M}_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\overline{M}_z / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PDI
<b>F1-EP1</b>	900	3400	10800	3.8	900	3400	10000	3.8
<b>F1-EP2</b>	900	4800	18200	5.3	900	4600	16700	5.1
<b>F2-EP1</b>	900	3600	11300	4.0	900	3600	11300	4.0
<b>F2-EP2</b>	900	4100	13500	4.6	900	4200	13700	4.7
<b>F2-EP3</b>	800	3800	12600	4.8	900	4000	13000	4.4
<b>F2-EP4</b>	800	3100	9000	3.9	800	3300	9600	4.1
<b>F2-EP5</b>	800	3300	10000	4.1	900	3500	10600	3.9

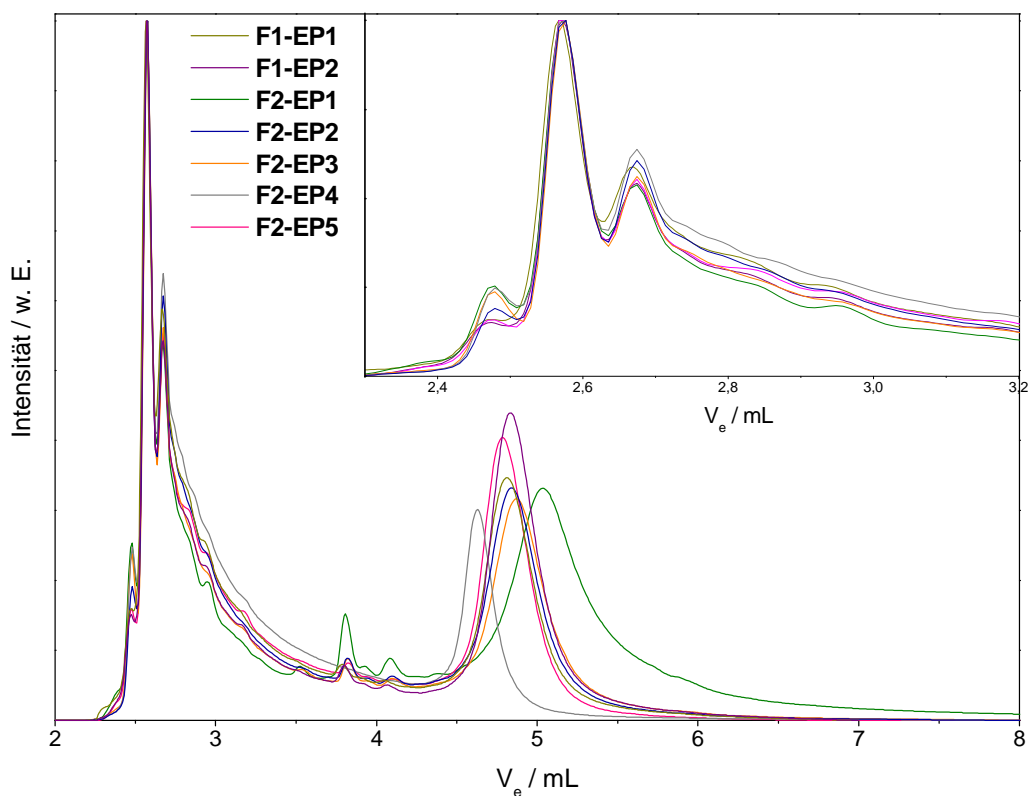
Anhand der ermittelten mittleren Molmassen ist ein starker Unterschied im höhermolekularen Bereich erkennbar. Hier variieren die berechneten Werte für  $\overline{M}_z$  von 9000 bis  $18000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Obwohl die Bestimmung der mittleren Molmassen von den gewählten Integrationsgrenzen beeinflusst wird, ist die Reproduzierbarkeit der  $\overline{M}_z$ -Werte relativ gut. Dies weist auf große Unterschiede der EP-Harzproben hinsichtlich ihrer höhermolekularen Anteile hin. Die Schwankungen spiegeln sich ebenfalls in den berechneten Polydispersitäten wider. Die Polydispersität, das Verhältnis aus  $\overline{M}_w$  zu  $\overline{M}_n$ , gibt über die Breite der Molekulargewichtsverteilung Auskunft. Folglich zeigt die EP-Harzprobe F1-EP1 in Bezug auf die verwendete Polystyrol-Kalibration die schmalste und die EP-Harzprobe F1-EP2 die breiteste Molmassenverteilung. Die beiden Chargen des Epoxidharzherstellers 1 weisen damit große Unterschiede bezüglich ihrer Molmassenverteilung auf. Im Vergleich dazu sind die Polydispersitätsschwankungen der untersuchten EP-Harze des Epoxidharzherstellers 2 geringer. Sie besitzen ähnlichere Breiten der Molmassenverteilungen, deren Abweichungen jedoch trotzdem Unterschiede in der Prozessierung mittels Photolithographie verursachen sowie die Materialeigenschaften des vernetzten Produkts beeinflussen können.

### 3.1.3.2 Bestimmung der Funktionalitätsverteilung

Zur Bestimmung der Funktionalitätsverteilung wurde eine typische HPLC-Anlage mit UV-Detektion ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) verwendet. Mit der Annahme, dass die funktionellen Gruppen der untersuchten Novolak-Epoxidharze polarer sind als die Bisphenol-A-Einheiten, wurde eine polare Säule ausgewählt, die die adsorptiven Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen fördert. Unmodifiziertes Silicagel diente dabei als stationäre Phase. Bei starken adsorptiven Wechselwirkungen wird häufig die Gradientenchromatographie verwendet, die auch hier zum Einsatz kam. Durch Änderung der Eluentenzusammensetzung wird mit steigender Polarität der mobilen Phase die Stärke der Wechselwirkung zwischen den zu untersuchenden Molekülen und der stationären Phase reduziert, so dass diese vorher adsorbierten Moleküle eluieren können. Bei zahlreichen Voruntersuchungen erwies sich für die Untersuchung der Funktionalitätsverteilung ein Lösungsmittelgemisch aus Tetrahydrofuran und *n*-Hexan als besonders geeignet. Besteht der Eluent nur aus THF, eluieren die EP-Harzproben ohne jegliche Wechselwirkung. Je größer dagegen der Anteil an *n*-Hexan im Eluenten ist, desto größer sind die Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial und die Probe eluiert bei höherem Elutionsvolumen. Für eine Trennung nach funktionellen Gruppen wurde durch Erstellung verschiedener Gradienten ein geeignetes Elutionsprofil erarbeitet.

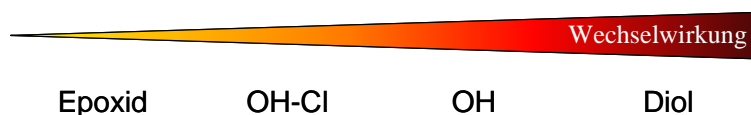
Beginnend bei 84 % THF und 16 % *n*-Hexan wurde der Eluent schrittweise innerhalb von zwei Minuten auf ein Verhältnis von 85 % THF : 15 % *n*-Hexan geändert. Anschließend wurde das Endverhältnis von 100 % THF : 0 % *n*-Hexan nach zusätzlichen anderthalb Minuten erreicht. Das Lösungsmittel der untersuchten Proben entsprach dabei der Anfangszusammensetzung des Eluenten.

In den erhaltenen Elugrammen der untersuchten EP-Harzproben sind in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittelgradienten zwei Peaks zu erkennen (Abb. 18). Innerhalb der ersten zwei Minuten ändert sich die Zusammensetzung des Eluenten nur um ein Prozent, hier eluiert der erste Peak (2,25-4,25 mL), der eine Aufspaltung zeigt. Der zweite Peak dagegen wird erst eluiert, wenn die THF-Konzentration im Eluenten deutlich höher als 85 % ist. Dieser Peak weist einen breiten Kurvenverlauf auf.



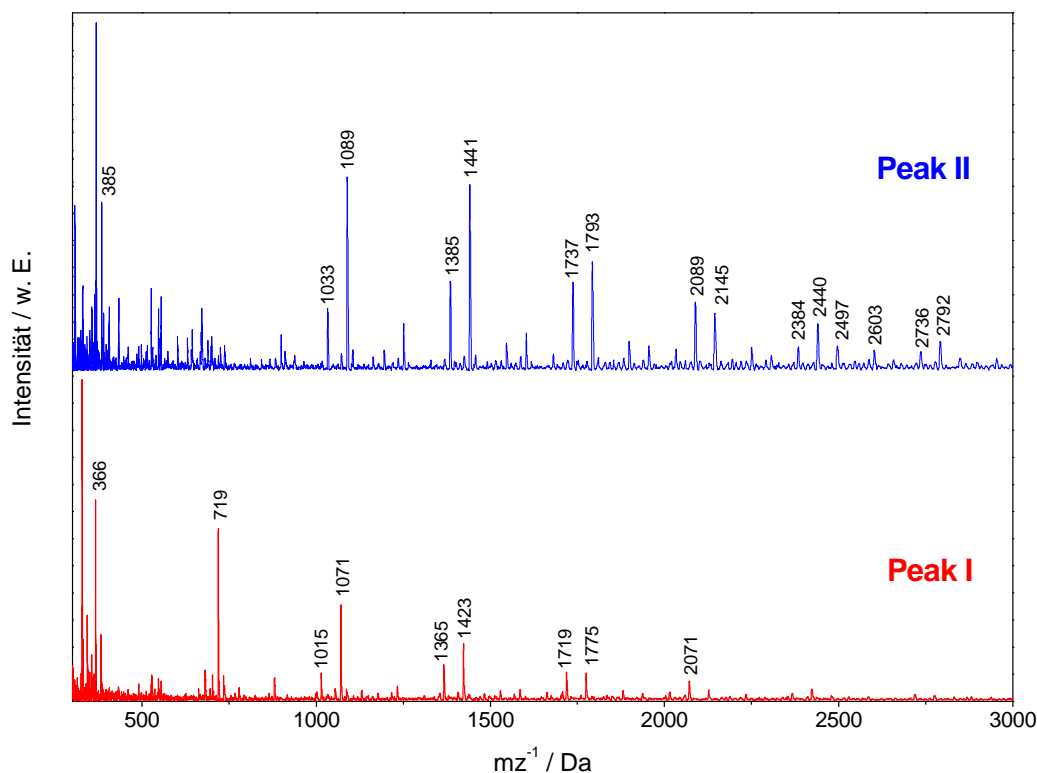
**Abb. 18:** Chromatogramme der Novolak-Epoxidharzproben unter Verwendung eines Gradienten (Säule: Nucleosil 50-5, Eluent: THF/n-Hexan, Fluß:  $0.5 \text{ mLmin}^{-1}$ ,  $\zeta$ :  $35^\circ\text{C}$ ,  $\lambda$ :  $254 \text{ nm}$ )

Vergleicht man die beiden Peaks, so stellt der zweite Peak Oligomere dar, die stärker mit dem verwendeten Säulenmaterial wechselwirken und erst bei nahezu 100 % THF eluiert werden können. Hier treten auch die größten Unterschiede im Elutionsverhalten der untersuchten EP-Harzproben auf. Im Vergleich zum früher eluierenden Peak unterscheidet sich der zweite Peak je nach EP-Harzprobe stark in Form, Breite und Intensität. Mit der Analyse der EP-Harzproben durch MALDI-ToF-Massenspektroskopie konnte die Existenz unterschiedlicher funktioneller Gruppen gezeigt werden. Für die Elution der entsprechenden Oligomere wird in Abhängigkeit von ihrer Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial folgende Reihenfolge unter den oben beschriebenen Bedingungen erwartet (Abb. 19).



**Abb. 19:** Wechselwirkungsstärke der funktionellen Gruppen mit dem Säulenmaterial und die daraus zu erwartende Elution der entsprechenden Oligomere.

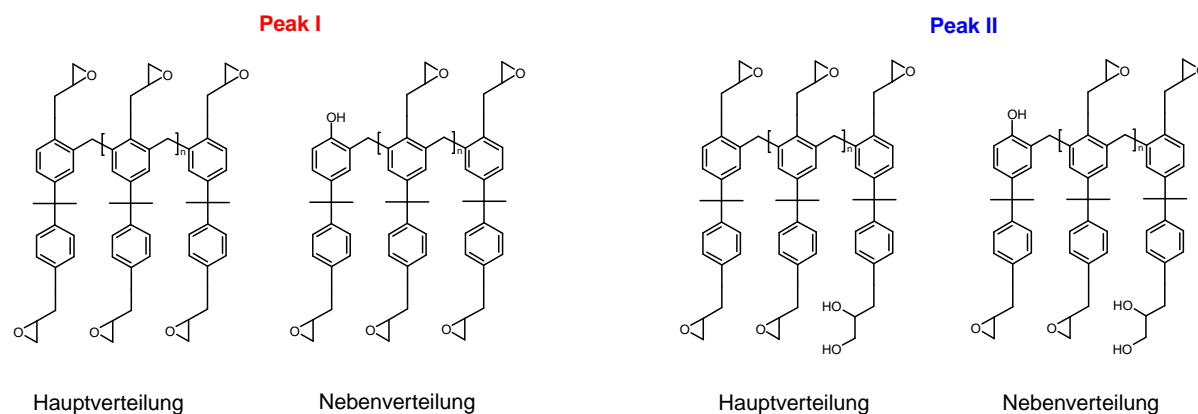
Durch Fraktionierung der beiden Peaks mit anschließender Charakterisierung mittels MALDI-ToF-Massenspektrometrie konnte eine grobe Zuordnung zu Oligomeren mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen erfolgen (Abb. 20).



**Abb. 20:** MALDI-ToF-Massenspektren der fraktionierten Peaks I und II aus der Gradientenchromatographie (Matrix: DHB/Aceton, Kalibriersubstanz: PEG 4000/Dithranol/THF).

Der Vergleich der erhaltenen Massenspektren zeigt zunächst zwei intensive Signalreihen, deren Wiederholungseinheit 352 Da beträgt. Dies entspricht einer zweifach epoxidierten Bisphenol-A-Einheit mit einer Methylenbrücke in *ortho*-Position zum aromatisch gebundenen Glycidylrest. Während das aufgenommene MALDI-ToF-Massenspektrum des Peaks I deutlich die Signalreihe der vollständig epoxidierten Oligomere sowie der Oligomere mit einer nicht umgesetzten OH-Gruppe des Bisphenol-A zeigt, ist eine Verschiebung der Signale um 18 Da im Massenspektrum des Peaks II zu erkennen. Dies entspricht genau der Addition von einem Wassermolekül an die Epoxidgruppe, d. h., der Epoxidring ist geöffnet und es liegt ein Diol vor (Abb. 21).





**Abb. 21:** Struktur der beiden intensiven Oligomererfolgen aus den MALDI-ToF-Massenspektren der Peaks I und II der Gradientenchromatographie.

Das erwartete Elutionsverhalten der EP-Harz-Oligomere mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen (Abb. 19) wird unter Berücksichtigung der verwendeten Bedingungen bestätigt. Zusätzlich kann eine Trennung der Oligomere mit geöffneten Epoxidgruppen unter Verwendung dieses Gradienten erfolgen und Unterschiede zwischen dem Verhältnis zwischen Oligomeren mit intakten und zum Diol geöffneten Epoxidringen aufgezeigt werden. Die ermittelten Peakflächen sowie das Peakflächenverhältnis von Peak I zu Peak II nach Normierung der Konzentration sind in Tabelle 5 aufgelistet.

**Tab. 5:** Integration der Peaks I und II sowie das berechnete Peakflächenverhältnis aus den Elugrammen der Gradientenchromatographie (UV-Detektor,  $\lambda$ : 254 nm).

	F1-EP1	F1-EP2	F2-EP1	F2-EP2	F2-EP3	F2-EP4	F2-EP5
<b>Fläche Peak I</b>	0,33	0,32	0,31	0,32	0,30	0,36	0,32
<b>Fläche Peak II</b>	0,16	0,21	0,30	0,17	0,17	0,10	0,17
<b>Peak I / Peak II</b>	2,06	1,52	1,03	1,88	1,76	3,60	1,88

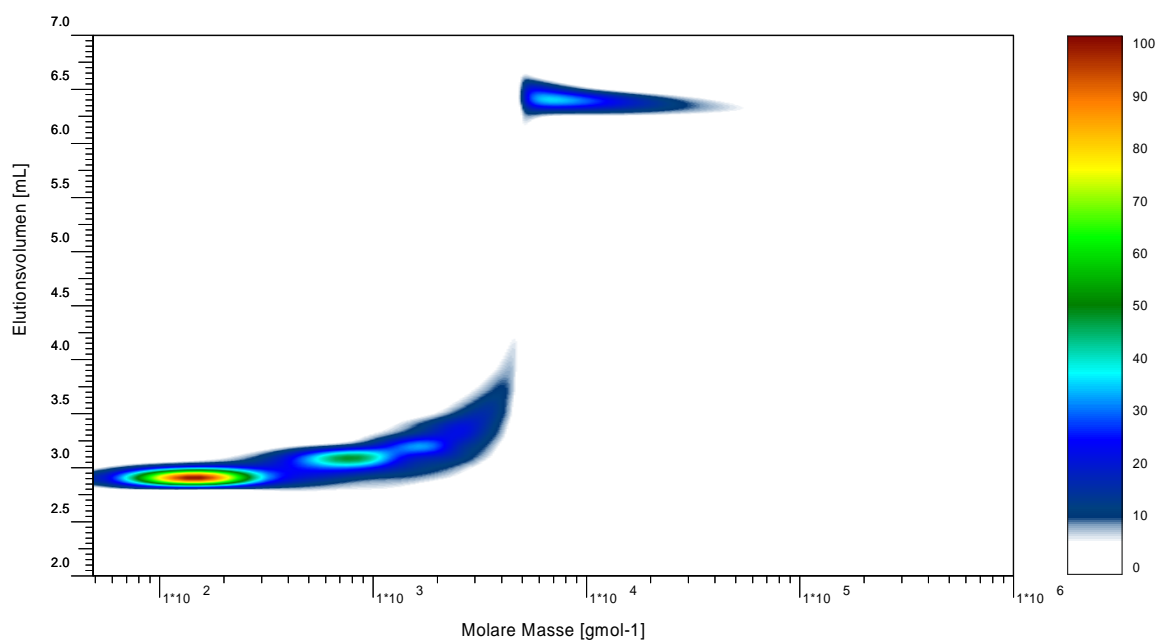
Die durch Integration erhaltene Fläche des Peaks I zeigt für alle untersuchten EP-Harzproben einen etwa ähnlichen Wert. Dagegen treten bei der Berechnung der Peakfläche des zweiten Peaks größere Schwankungen auf. Dies wird auch anhand der ermittelten Peakflächenverhältnisse sichtbar. Die beiden Proben F2-EP1 und F2-EP4 weisen dabei die stärksten Abweichungen im Vergleich zu den übrigen EP-Harzproben auf. Die Probe F2-EP1 weist ein Verhältnis von nahezu Eins auf, somit sind die beiden Peakflächen etwa gleich groß und ein höherer Anteil an Oligomeren mit geöffneten Epoxidringen lässt sich damit für diese Probe ableiten. Die Probe F2-EP4 besitzt dagegen ein Peakflächenverhältnis von 3,6. Damit

sind die Anteile der Oligomere mit geöffneten Epoxidringen knapp vier Mal kleiner. Diese Unterschiede in der Verteilung der Funktionalitäten können erhebliche Einflüsse auf das letztendlich vernetzte Material ausüben. Daher ist es notwendig, die Funktionalitätsverteilung des verwendeten Novolak-Epoxidharzes zu kennen, damit die Resistrezeptur für die gewünschte Anwendung optimiert werden kann.

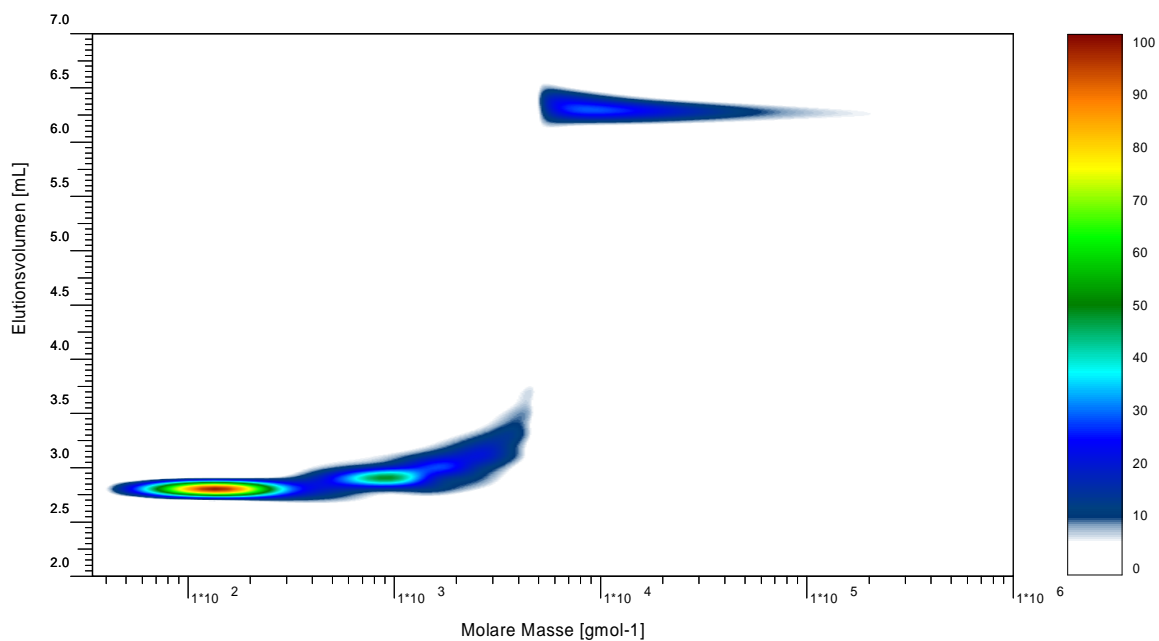
#### *3.1.3.3 Ergebnisse der Zweidimensionalen Chromatographie*

Die erste Dimension stellt die Auftrennung der Novolak-Epoxidharzproben nach unterschiedlicher Funktionalität dar. Die Messbedingungen entsprachen dabei denen der Adsorptionschromatographie unter Verwendung des im Abschnitt 3.1.3.2 beschriebenen Lösungsmittelgradienten, aufgrund des zweidimensionalen Aufbaus wurde jedoch eine Flussrate von  $0.025 \text{ mLmin}^{-1}$  verwendet. Das erhaltene Elugramm wurde entsprechend dem Schleifenvolumen in  $100 \text{ }\mu\text{L}$  große Fraktionen unterteilt und mit Hilfe eines Schaltventils der Firma *Valco Instruments Co.* durch Hin- und Herschalten direkt in die 2. Dimension, die Größenausschlusschromatographie, injiziert.

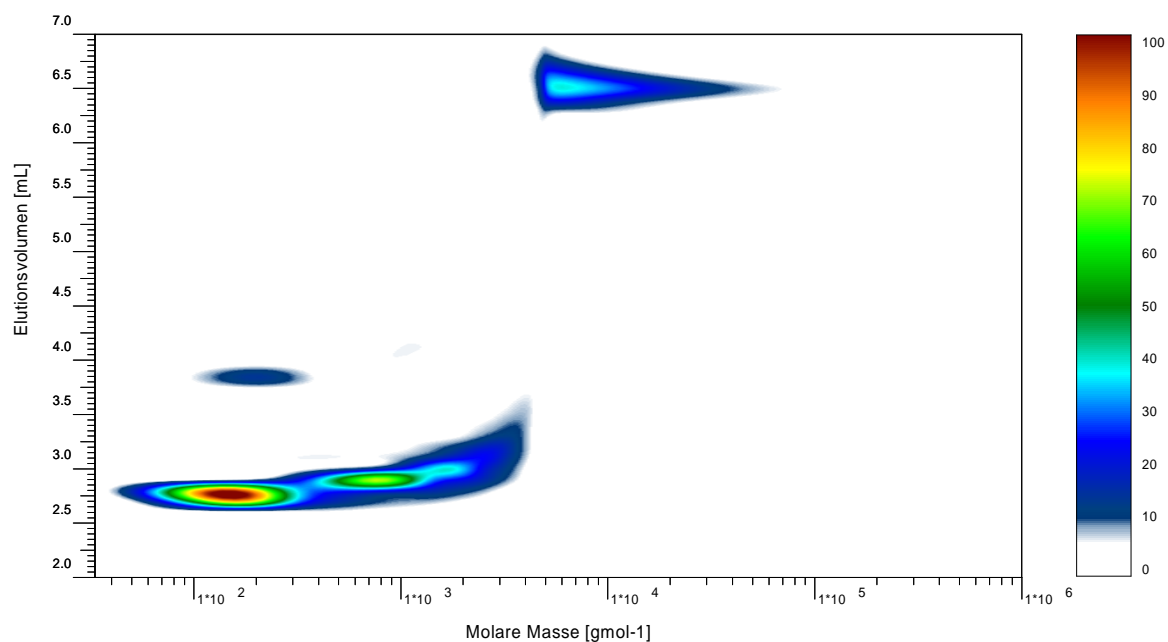
In der zweiten Dimension erfolgte die Trennung der Fraktionen nach dem Molekulargewicht. Für die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung wurde aufgrund der hohen Flussrate von  $2.5 \text{ mLmin}^{-1}$  nur eine Säule (Ultrastyrigel  $10^3 \text{ }\text{\AA}$ , *Waters*) zur Auftrennung nach hydrodynamischen Volumen verwendet. Eine Kalibration mit Polystyrol-Standards wurde durchgeführt. Die erhaltenen Konturplots werden in den Abbildungen 22-28 dargestellt.



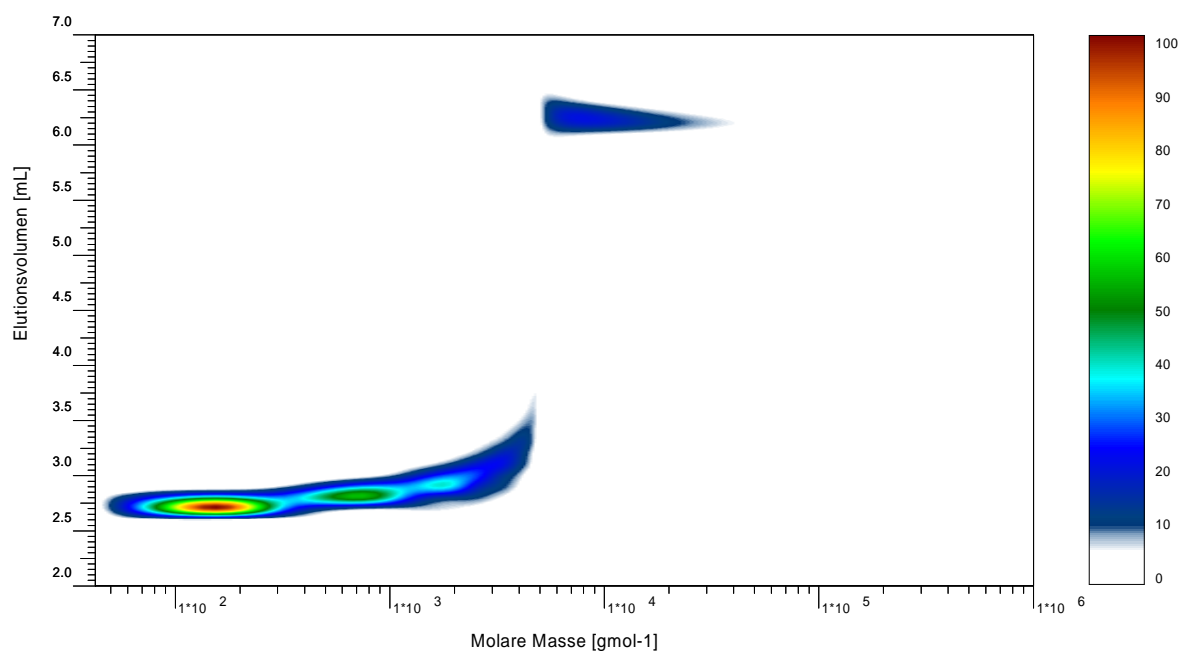
**Abb. 22:** Zweidimensionaler Konturenplot aus der Kombination der Gradientenchromatographie (1. Dimension, y-Achse) und der Größenausschlusschromatographie (2. Dimension, x-Achse) der Novolak-Epoxidharzprobe F1-EP1.



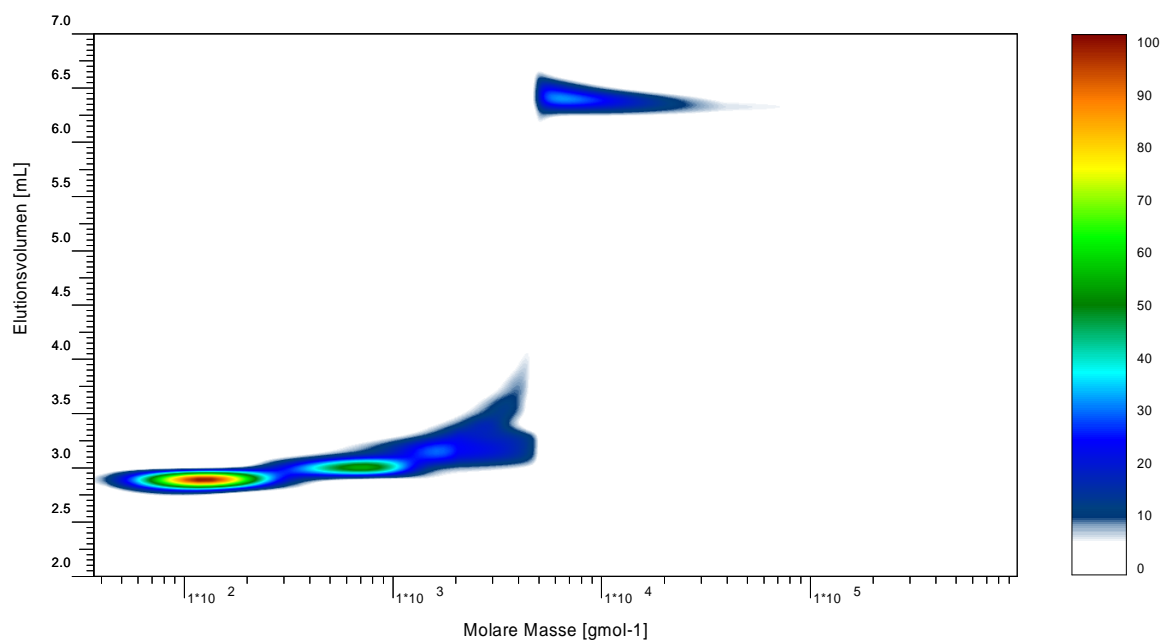
**Abb. 23:** Zweidimensionaler Konturenplot aus der Kombination der Gradientenchromatographie (1. Dimension, y-Achse) und der Größenausschlusschromatographie (2. Dimension, x-Achse) der Novolak-Epoxidharzprobe F1-EP2.



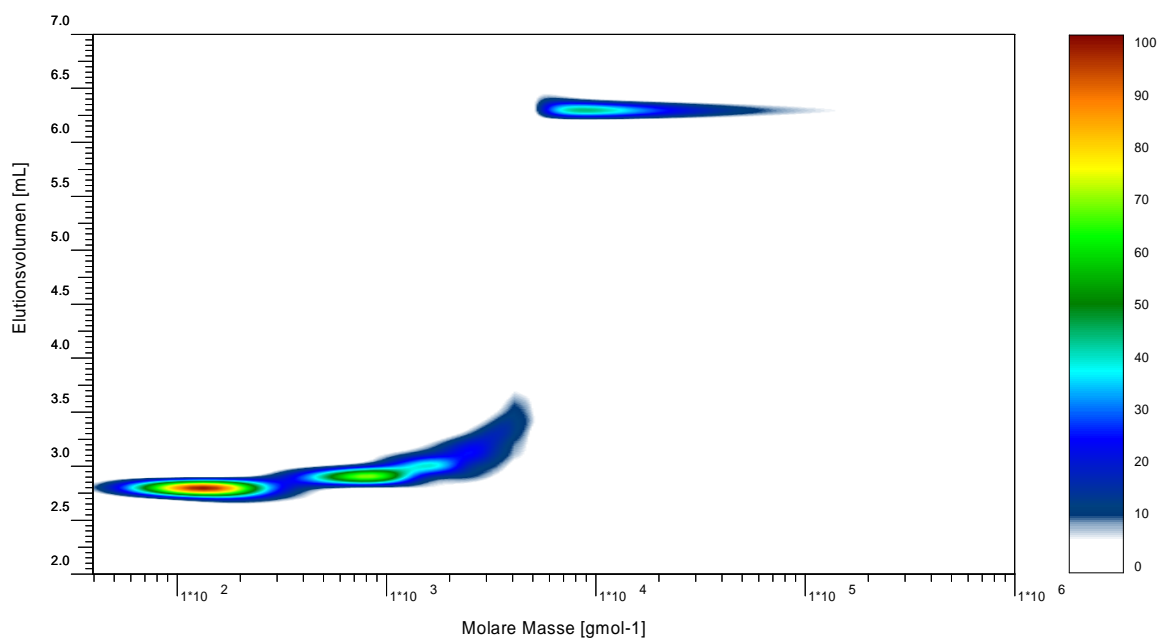
**Abb. 24:** Zweidimensionaler Konturenplot aus der Kombination der Gradientenchromatographie (1. Dimension, y-Achse) und der Größenausschlusschromatographie (2. Dimension, x-Achse) der Novolak-Epoxidharzprobe F2-EP1.



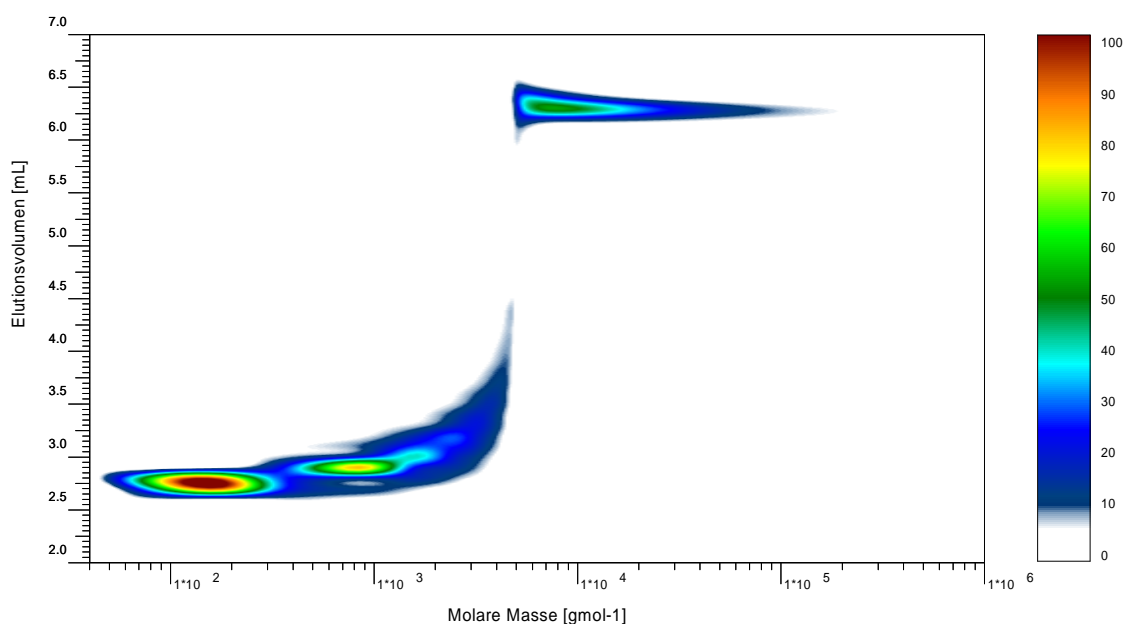
**Abb. 25:** Zweidimensionaler Konturenplot aus der Kombination der Gradientenchromatographie (1. Dimension, y-Achse) und der Größenausschlusschromatographie (2. Dimension, x-Achse) der Novolak-Epoxidharzprobe F2-EP2.



**Abb. 26:** Zweidimensionaler Konturenplot aus der Kombination der Gradientenchromatographie (1. Dimension, y-Achse) und der Größenausschlusschromatographie (2. Dimension, x-Achse) der Novolak-Epoxidharzprobe F2-EP3.



**Abb. 27:** Zweidimensionaler Konturenplot aus der Kombination der Gradientenchromatographie (1. Dimension, y-Achse) und der Größenausschlusschromatographie (2. Dimension, x-Achse) der Novolak-Epoxidharzprobe F2-EP4.



**Abb. 28:** Zweidimensionaler Konturenplot aus der Kombination der Gradientenchromatographie (1. Dimension, y-Achse) und der Größenausschlusschromatographie (2. Dimension, x-Achse) der Novolak-Epoxidharzprobe F2-EP5.

Aus den dargestellten Abbildungen 22-28 lassen sich anhand des verwendeten Lösungsmittelgradienten allgemein zwei Bereiche feststellen, die sich deutlich in ihrem Molekulargewicht unterscheiden. Bis zu einem Molekulargewicht von etwa  $5000 \text{ g·mol}^{-1}$  (Polystyrol-Kalibration!) eluiert der Oligomerenanteil, der bei einer Eluentenzusammensetzung von 80 % THF und 20 % *n*-Hexan keine starken Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial besitzt. Der zweite Bereich, d.h. Molekulargewichte ab  $5000 \text{ g·mol}^{-1}$  eluiert erst bei einem nahezu einhundertprozentigen THF-Anteil im Eluenten. Anhand der in Abschnitt 3.1.3.2 durchgeführten Fraktionierung der beiden Elutionsbereiche mit anschließender massenspektrometrischer Charakterisierung, können diesen Bereichen Oligomere mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen zugeordnet werden. Der niedermolekulare Bereich beschreibt damit die vollständig epoxidierten Oligomere sowie solche mit einem nicht-reagierten OH-Rest des Bisphenol-A. Der Oligomeranteil mit bereits geöffneten Epoxidgruppen ist dagegen im höhermolekularen Bereich zu finden. Hier zeigt sich, dass der Epoxidierungsgrad im niedermolekularen Bereich deutlich größer ist.

Betrachtet man die Konturplots der untersuchten Novolak-Epoxidharze genauer, so fällt auf, dass sie sich in der Form der Spots unterscheiden. Beispielsweise zeigt das EP-Harz F2-EP3 eine kleine Verzweigung im niedermolekularen Bereich, während dies bei den übrigen EP-Harze gar nicht oder weniger stark ausgeprägt ist. Dies kann wahrscheinlich auf

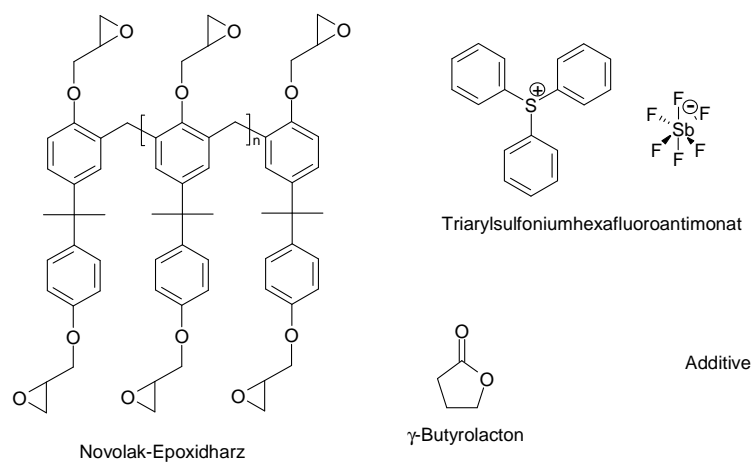
unterschiedliche Anteile von Oligomeren mit Epoxidgruppen zu nicht reagierten OH-Gruppen der Bisphenol-A-Einheiten zurückgeführt werden.

Im hochmolekularen Oligomeranteil zeigt sich der Formunterschied hauptsächlich in der Länge des Spots. Die EP-Harzproben F2-EP5, F2-EP4 und F1-EP2 zeigen im Vergleich zu den übrigen Harzproben einen sehr ausgedehnten Spot und besitzen damit Oligomere mit deutlich höherem Molekulargewicht. Dieses Verhalten konnte ebenfalls durch die in Kapitel 3.1.3.1 durchgeführte Größenausschlusschromatographie festgestellt werden.

Einen deutlich größeren Unterschied zeigt die EP-Harzprobe F2-EP1. Im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Harzproben besitzt sie einen zusätzlichen Spot bei etwa 3.85 mL. Aufgrund der Überlappung der entsprechenden Oligomere mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen im Elutionsbereich der bei allen untersuchten EP-Harzproben auftretenden beiden Spots, könnte hier eine andere Spezies vorliegen, dessen chemische Struktur noch ungeklärt ist. Beispielsweise könnte diese Spezies durch eine andere Verknüpfung der Monomerbausteine gekennzeichnet sein.

### 3.2 Untersuchungen zum unbelichteten Resist

Der im LIGA-Verfahren angewendete Photoresist setzt sich aus dem Novolak-Epoxidharz, einer photoaktiven Komponente, dem Lösungsmittel und verschiedenen Additiven, wie Haftvermittler oder Bindemittel zusammen (Abb. 29). Das EP-Harz stellt dabei die Hauptkomponente dar. Die photoaktive Komponente (photo acid generator, PAG), hier das Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat, wird nur in katalytischen Mengen zugemischt. Aus Untersuchungen von beispielsweise Argitis und Mitarbeitern hat sich gezeigt, dass dieses Salz im Vergleich zu Hexafluorophosphaten, Triflaten oder anderen Oniums Salzen die höchste Empfindlichkeit aufweist<sup>[121]</sup>.



**Abb. 29:** Zusammensetzung des untersuchten Negativ-Photoresists auf SU-8-Basis (Resist A).

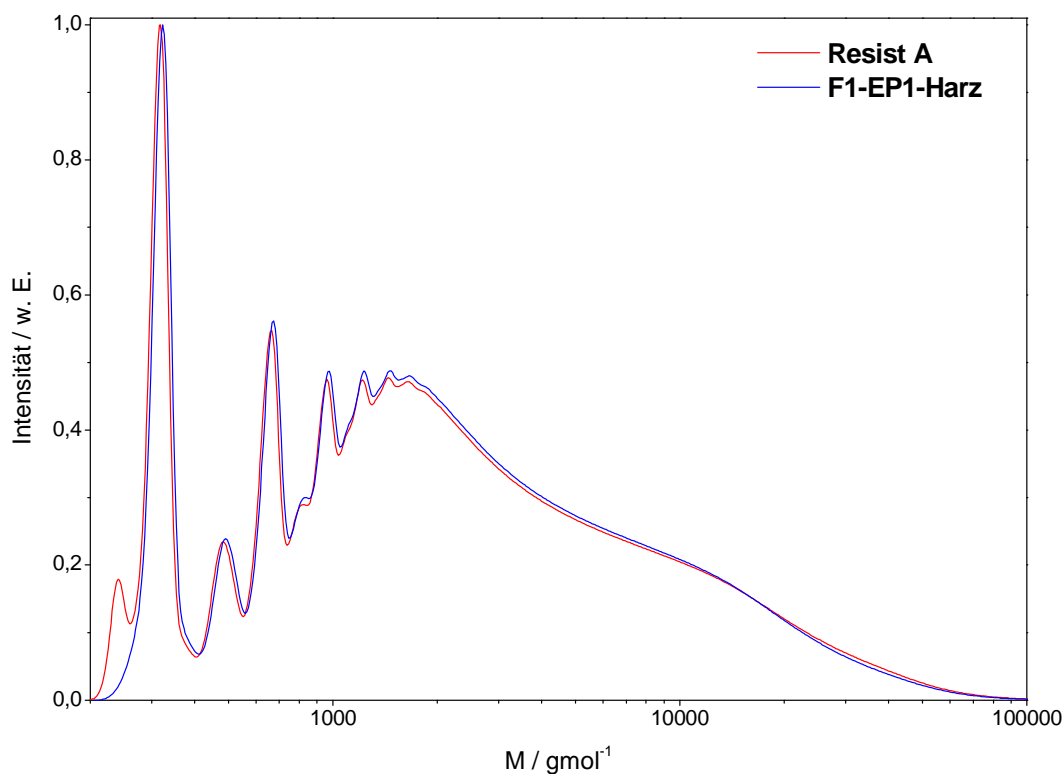
Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Resist, im Weiteren als Resist A bezeichnet, ist ein Negativ-Photoresist, der für die industrielle Anwendung im Bereich der Mikrosystemtechnik optimiert werden soll. Die Hauptkomponente, das Novolak-Epoxidharz, wurde im Abschnitt 3.1 charakterisiert. Die Untersuchungen der EP-Harze ermöglichen einen Vergleich zwischen dem Harz und dem Resist. Zum einen können mögliche Unterschiede zwischen dem Harz und der fertigen Resistformulierung aber auch Unterschiede zwischen verschiedenen Resisten analysiert werden.

#### 3.2.1 Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung

Aufgrund der Lichtempfindlichkeit des untersuchten Photoresists wurden die Proben in einem abgedunkelten Raum vorbereitet und die Probenfläschchen mit Aluminiumfolie vor Lichteinwirkung geschützt. Zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung des Resists A



wurde die gleiche SEC-Apparatur unter Verwendung der selben Messbedingungen verwendet, wie in Abschnitt 3.1.3.1 beschrieben.



**Abb. 30:** Molekulargewichtsverteilung des untersuchten Negativ-Photoresists A im Vergleich zur Molekulargewichtsverteilung der Novolak-Epoxidharzprobe F1-EP1 durch SEC (stationäre Phase: PL-Gel Mixed D, PL Oligopore, Eluent: THF, Fluss: 1 mLmin<sup>-1</sup>, Injektionsvolumen: 100 µL, ζ: 35 °C, λ: 254 nm, Kalibration: Polystyrol )

Die erhaltene Molmassenverteilung des Resists A zeigt im Vergleich zu der Molmassenverteilung des entsprechenden EP-Harzes F1-EP1 bis auf den kleinen Peak bei etwa 150 g mol<sup>-1</sup> einen nahezu identischen Kurvenverlauf unter Berücksichtigung der Polystyrol-Kalibration (Abb. 30). Dieser Peak kann durch niedermolekulare Anteile wie beispielsweise durch zugemischte Additive hervorgerufen werden.

Unter Vernachlässigung dieses niedermolekularen Anteils kann eine deutliche Änderung der Molekulargewichtsverteilung des Novolak-Epoxidharzes durch Zusammenmischen der einzelnen Komponenten ausgeschlossen werden. Ein Vergleich zwischen den berechneten mittleren Molekulargewichten des Harzes F1-EP1 und des Resists A ist in Tabelle 6 gegeben.

**Tab. 6:** Berechnete mittlere Molekulargewichte sowie die Polydispersitäten des Resists A und des entsprechenden EP-Harzes F1-EP1 aus SEC-Messungen.

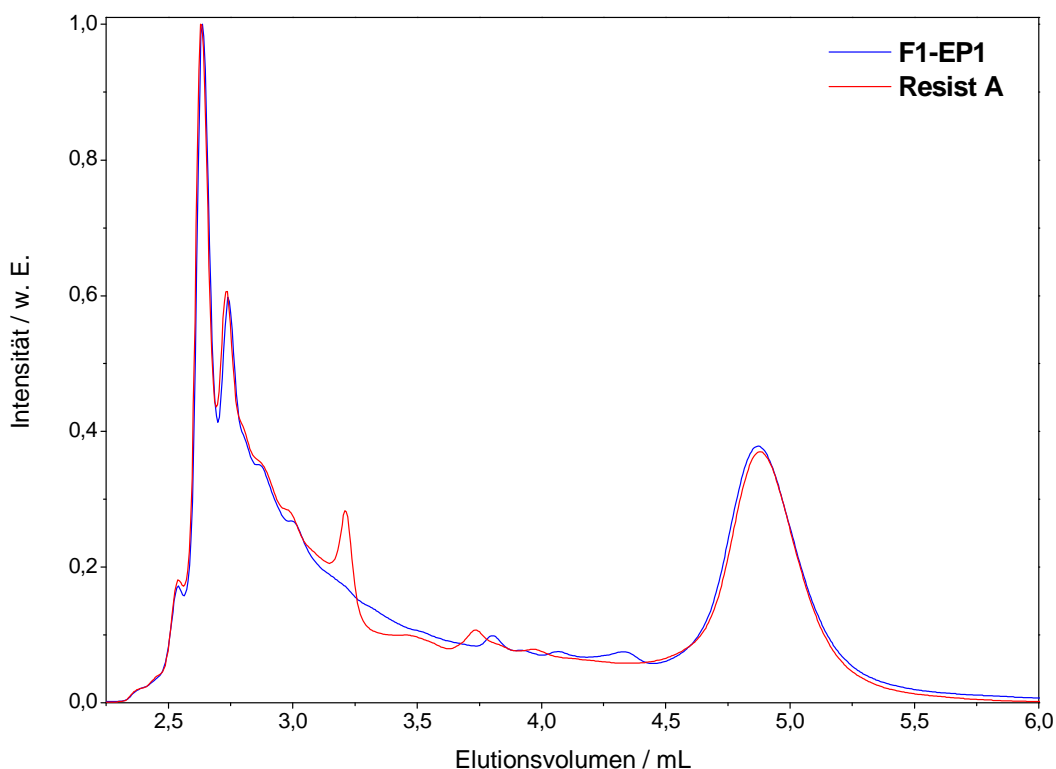
	UV (254 nm)				RI			
	$\overline{M}_n / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\overline{M}_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\overline{M}_z / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	<i>PDI</i>	$\overline{M}_n / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\overline{M}_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\overline{M}_z / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	<i>PDI</i>
<b>F1-EP1</b>	900	3400	10000	3,8	900	3400	10800	3,8
<b>Resist A</b>	970	3500	8400	3,6	940	3500	9000	3,7

Die berechneten mittleren Molekulargewichte  $\overline{M}_n$  und  $\overline{M}_w$  zeigen für den untersuchten Negativ-Photoresist A und das dazugehörige EP-Harz F1-EP1 relativ ähnliche Werte. Ein großer Unterschied zeigt sich allerdings bei dem Vergleich der  $\overline{M}_z$ -Werte. Hier liegt der ermittelte  $\overline{M}_z$ -Wert für den Resist A deutlich unter dem des EP-Harzes. Dieses Verhalten kann zum einen auf die Wahl der Integrationsgrenzen und zum anderen durch den niedermolekularen Peak der Molekulargewichtsverteilung des Resists hervorgerufen werden. Aufgrund der relativ guten Reproduzierbarkeit der Bestimmung der mittleren Molekulargewichte, insbesondere von  $\overline{M}_z$ , ist damit der Einfluss der Integrationsgrenzen vernachlässigbar.

Die Bestimmung der Polydispersität des Resists A und des Epoxidharzes F1-EP1 liefert aufgrund ähnlicher  $\overline{M}_n$ - und  $\overline{M}_w$ -Werte geringfügig abweichende Resultate. Die Polydispersität des Resists liegt nur minimal unter dem des Epoxidharzes. Bedingt durch die Zumischung verschiedener Komponenten zum Epoxidharz (Hauptbestandteil) zur Herstellung des Resists A, muss eine Änderung der Molekulargewichtsverteilung erfolgen. Dies zeigt sich wie oben schon erwähnt in dem Zentrifugalmittel  $\overline{M}_z$  sowie auch in der Polydispersität.

### 3.2.2 Bestimmung der Funktionalitätsverteilung

Für die Untersuchung der Funktionalitätsverteilung des Negativ-Photoresists A wurde die Gradientenchromatographie entsprechend den Bedingungen zur Charakterisierung des EP-Harzes F1-EP1 (Abschnitt 3.1.3.2) verwendet. Um auch hier einen Einfluss aufgrund von Lichteinwirkung auszuschließen, wurde die Probe ebenfalls in einem abgedunkelten Raum vorbereitet und anschließend mit Aluminiumfolie vor Lichteinwirkung geschützt.



**Abb. 31:** *Elugramm des Negativ-Photoresists A sowie der entsprechenden Novolak-Epoxidharzprobe F1-EP1 unter Verwendung eines Lösungsmittelgradienten (Säule: Nucleosil 50-5, Eluent: THF/n-Hexan, Fluss: 0,5 mLmin<sup>-1</sup>,  $\zeta$ : 35 °C,  $\lambda$ : 254 nm).*

Aufgrund der Resistformulierung, bestehend aus mehreren Komponenten neben dem Novolak-Epoxidharz sind auch hier Unterschiede im Kurvenverlauf des Resists A und des Epoxidharzes F1-EP1 zu erwarten. Diese treten vor allem in Form eines kleinen Peaks bei einem Elutionsvolumen von etwa 3,2 mL auf (Abb. 31). Durch Vergleichsmessungen des reinen Lösungsmittels  $\gamma$ -Butyrolacton, welches für die Herstellung des Resists A verwendet wurde, kann dieser Peak als Elutionspeak des Lösungsmittels identifiziert werden und tritt dadurch nur bei der Untersuchung der Resistformulierung auf.

Durch die vorherige Charakterisierung der Novolak-Epoxidharzproben unter Verwendung der Gradientenchromatographie (Abschnitt 3.1.3.2) konnten den beiden Peaks Oligomerstrukturen mit bestimmten funktionellen Gruppen zugeordnet werden. Der erste Peak (2,25-4,25 mL) entsprach dabei den Oligomeranteilen mit intakten Epoxidringen, während der später eluierende Peak (4,25-6 mL) Oligomere mit zum Diol geöffneten Epoxidringen beinhaltete. Ein Vergleich der berechneten Peakflächen sowie deren Verhältnis sind in Tabelle 7 aufgelistet.

**Tab. 7:** Berechnete Peakflächen der Peaks I und II sowie das Peakflächenverhältnis des Negativ-Photoresists A und des dazugehörigen Novolak-Epoxidharzes F1-EP1 aus der Gradientenchromatographie.

	Peak I	Peak II	Peak I/Peak II
<b>F1-EP1</b>	0,36	0,17	2,12
<b>Resist A</b>	0,42	0,17	2,47

Die erhaltenen Werte der entsprechenden Peakflächen des Resists und des Epoxidharzes F1-EP1 spiegeln den Unterschied in den Kurvenverläufen, der vorwiegend durch den Elutionspeak des Lösungsmittels  $\gamma$ -Butyrolacton hervorgerufen wird, wider. Während der später eluierende Peak nahezu einen gleichen Kurvenverlauf zwischen beiden Proben und damit eine vergleichbare Peakfläche aufweist, ist die Fläche des Peaks I für den Resist A aufgrund des in diesem Bereich eluierenden Lösungsmittels etwas größer. Daher kann an dieser Stelle keine genaue Aussage über die Anteile an Oligomere mit geöffneten Epoxidringen und vollständig epoxidierten Oligomeren getroffen werden.

Um einen exakten Vergleich zwischen der Funktionalitätsverteilung des Resists A und des Novolak-Epoxidharzes F1-EP1 durchzuführen, müssten alle zugemischten Komponenten vom Epoxidharz abgetrennt werden. Dies ist jedoch sehr aufwendig bis kaum machbar, so dass an dieser Stelle nur die Annahme gemacht werden kann, dass aufgrund des sehr ähnlichen Kurvenverlaufs eine Änderung der Funktionalitätsverteilung des EP-Harzes durch Herstellung des Resists ausgeschlossen werden kann.

### 3.3 Untersuchungen zum ausgehärteten Resist

Der vollständig verarbeitete Resist ist ein sprödes Material, das bei vollständiger Vernetzung nicht mehr löslich ist. Trotz seiner duroplastischen Eigenschaften können einige analytische Methoden zur Charakterisierung des ausgehärteten Zustandes angewendet werden, die Informationen über die molekulare Struktur und die Vernetzungsreaktionen des Materials liefern.

Voruntersuchungen des aufgetragenen Resists auf einen Siliziumwafer haben gezeigt, dass sich innerhalb der Resistschicht unterschiedliche Eigenschaftsgradienten herausbilden. Zum einen weist der Restgehalt an verwendetem Lösungsmittel eine inhomogene Verteilung entlang des Schichtprofils auf. Typische mittlere Restlösungsmittelkonzentrationen in der Resistschicht liegen nach dem Aufschleudern je nach Resistschichtdicke zwischen 20 und 40 % bezogen auf das Material nach dem Aufschleudern <sup>[122]</sup>. Der Softbake reduziert diesen Anteil durch Lösungsmitteldiffusion aus dem Lackvolumen zur Oberfläche mit anschließender Verdampfung. Dabei sinkt die Verdunstungsrate aus zweierlei Gründen während des Softbakes. Zum einen dampft von einer lösemittelverarmten Oberfläche weniger Lösungsmittel ab, zum anderen sinkt die Diffusionsrate aus tieferen Resistschichten durch die lösemittelarmen oberen Bereiche. Vor allem dicke Lackschichten bilden daher einen ausgeprägten Gradienten der Lösungsmittelkonzentration über der Resistschichtdicke. Aufgrund einer bestimmten Lagerungszeit der beschichteten Wafer diffundiert das Lösungsmittel zur Oberfläche und tritt an der oberen Resistschicht aus.

Aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten des Resists verliert die Einstrahldosis bei Röntgenbestrahlung an Energie sobald sie das Material durchquert. Je dicker die aufgetragene Resistschicht ist, desto stärker ist der Energieverlust und es bildet sich ein so genannter Dosisgradient entlang des Schichtprofils heraus. Die Abnahme der eingetragenen Energie über die Schichtdicke ist eine Funktion der Absorptionseigenschaften der Resistschicht. Diese hängen vom Absorptionskoeffizienten des Materials bei gegebener Wellenlänge sowie von der aufgetragenen Schichtdicke ab. Die absolute Bestrahlungsdosis, d.h. die eingetragene Energie in Abhängigkeit von der Schichtdicke, stellt jedoch einen wichtigen Faktor für die Ausbildung der lithographischen Strukturen dar. Bei jeder Prozessoptimierung, d. h. bei jedem neuen Prozess, Equipment oder Photoresist, empfiehlt es sich eine Bestrahlungsserie durchzuführen, um die optimale Bestrahlungsdosis für die bestmögliche Strukturierung des Materials zu finden.

Für die vorliegende Arbeit wurden vier unterschiedlich verarbeitete Wafer zur Analyse des ausgehärteten Zustands von der Fa. *Micro Resist Technology* sowie vom *Helmholtz-*

*Forschungszentrum Berlin* bereitgestellt. Für diese Untersuchungen wurde ebenfalls der Resist A, basierend auf der Novolak-Epoxidharzprobe F1-EP1 verwendet. Die aufgetragene Schichtdicke betrug bei allen Wafern durchschnittlich 554  $\mu\text{m}$ . Der Restlösungsmittelgehalt variierte dabei zwischen 5,40-5,01 % bezogen auf das aufgebrachte Material. Belichtet wurden je elf Streifenfelder mit jeweils unterschiedlicher Dosis. Die so genannte Bottom Dose, die Dosis nach Passieren der Resistschicht, variierte dabei zwischen 2-40  $\text{Jcm}^{-2}$  (Tab. 8).

**Tab. 8:** Die zur Charakterisierung des prozessierten Materials verwendete Proben sowie die zugehörigen Verarbeitungsbedingungen.

Verarbeitungsbedingung	1 <i>Wafer 1</i>	2 <i>Wafer 2</i>	3 <i>Wafer 3</i>	4 <i>Wafer 4</i>
<b>Resist</b>	Resist A	Resist A	Resist A	Resist A
<b>Schichtdicke / <math>\mu\text{m}</math></b>	552	556	550	559
<b>RLM / %</b>	5,01	5,28	5,34	5,32
<b>Bottomdosis / <math>\text{Jcm}^{-3}</math></b>	0,5-40	0,5-40	0,5-40	0,5-40
<b>Softbake</b>	nein	ja	nein	ja
<b>Post Exposure Bake</b>	PEB 1	PEB 1	PEB 2	PEB 2

Die untersuchten Proben unterschieden sich im angewendeten Post Exposure Bake, der sich durch ein unterschiedliches Temperaturprogramm auszeichnete. Die erste Variante des Post Exposure Bakes PEB 1, beinhaltet eine Aufwärmung der bei Raumtemperatur belichteten Probe auf 75 °C. Für etwa eine halbe Stunde wurde diese Temperatur konstant gehalten. Anschließend wurde sehr langsam wieder auf Raumtemperatur gekühlt. Der zweite Post Exposure Bake, PEB 2, beschreibt dagegen eine zweistufige Aufwärmung der Probe von Raumtemperatur auf ca. 100 °C. Nach einigen Minuten wurde auch hier sehr langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

Mit diesen beiden Post Exposure Bakes wurden je zwei Wafer prozessiert, wobei jeweils ein Wafer einem zusätzlichen Softbake, d. h. einer vorherigen Reduzierung des Restlösungsmittelgehalts, unterzogen wurde. Der Softbake ist wie auch der Post Exposure Bake ein definiertes Temperaturprogramm, welches jedoch vor der Bestrahlung des entsprechenden Resists durchgeführt wird. Beide Temperaturprogramme stellen wichtige Prozessparameter dar und üben damit einen erheblichen Einfluss auf die Strukturierungseigenschaften des Resistmaterials aus.

Nach dem Auftragen der Resistschicht besitzt diese eine stark schichtdickenabhängige Restlösungsmittelkonzentration. Der Softbake verringert diese, um die Lackhaftung zum Substrat zu verbessern, den Dunkelabtrag beim Entwickeln zu minimieren (fehlende Strukturtreue) und eine Maskenverschmutzung bzw. ein Verkleben mit der Maske zu vermeiden. Außerdem kann durch Hilfe eines Softbake bei Mehrfachbeschichtungen ein Anlösen bereits aufgebrachtter Schichten sowie bei thermischen Prozessen (z. B. Metallisierung) ein Verfließen und Blasenbildung (durch Verdampfen des Restlösungsmittels) verhindert werden. Ein zu langer bzw. heißer Softbake zersetzt Anteile des Photoinitiators. Dies hat zur Folge, dass die Entwicklungsrate sinkt. Aufgrund des stark gesunkenen Restlösungsmittelgehalts versprödet der Resist und wird vor allem bei dicken Resistschichten anfällig für Rissbildung.

Bei chemisch verstärkten Photoresisten wie dem hier untersuchten Resist A vollendet der Post Exposure Bake auf katalytischem Weg die während der Bestrahlung initiierte Photoreaktion. Quervernetzende Resiste erfordern einen Post Exposure Bake, um die beim Belichten lediglich initiierte Quervernetzung auszuführen. Ein nahe dem Glasübergangspunkt des Resists durchgeführter Post Exposure Bake verringert mechanische Spannungen in der Resistschicht, welche vor allem während Softbake und Bestrahlung dicker Lackschichten aufgebaut werden. Dadurch verbessert sich unter anderem die Lackhaftung.

Ziel dieser Untersuchungen stellt damit die Charakterisierung der Einflussgröße des Post Exposure Bake als auch die Anwendung des Softbakes auf die röntgenlithographische Strukturierung der Resistkomposition A dar.

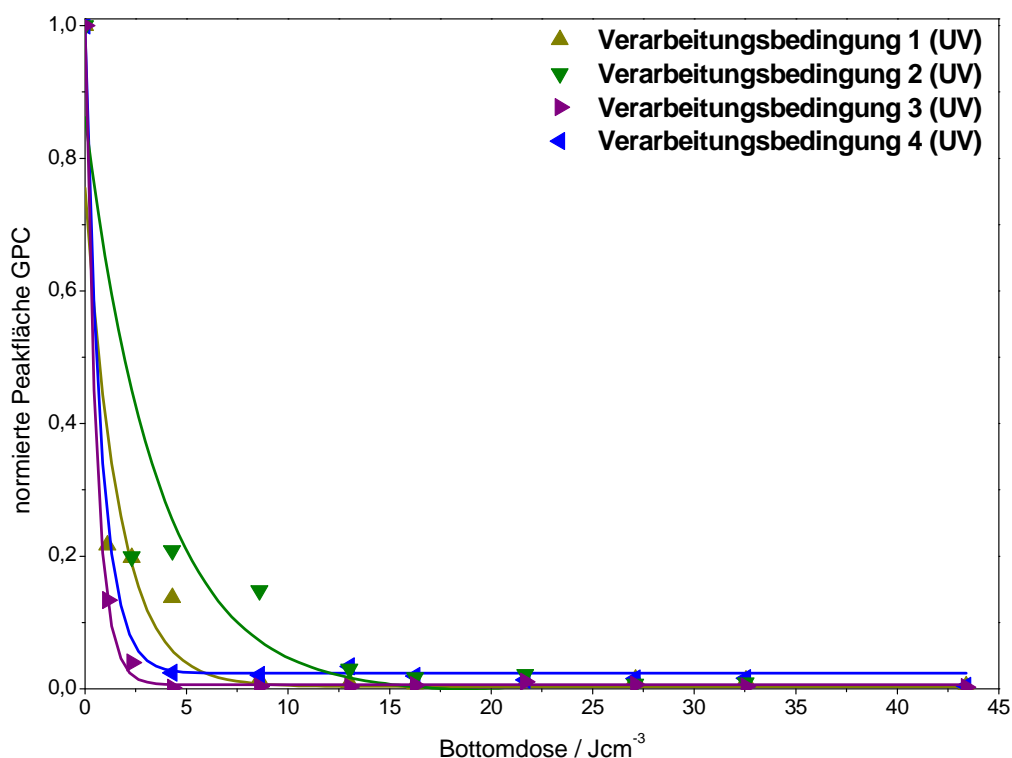
### 3.3.1 Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung

Zunächst wurde mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie die Vollständigkeit der Härtung des Resistmaterials unter den in Abschnitt 3.1.3.1 beschriebenen Bedingungen untersucht. Bei vollständiger Vernetzung des Materials sollte es keine löslichen Anteile mehr enthalten. Sind jedoch lösliche Anteile vorhanden, kann mit zusätzlichen analytischen Methoden untersucht werden, um welche Strukturen es sich handelt. Diese können unvernetzte Oligomere sein oder schon erste verzweigte Polymeraufbaustufen, die jedoch noch löslich sind. Informationen über den Polymerisationsverlauf unter gegebenen Bedingungen ließen sich damit ableiten.

Zur Überprüfung der Löslichkeit des vollständig prozessierten Resists, wurde etwas Material von den jeweiligen Dosisfeldern der vier Wafer abgeschabt. Als Lösungsmittel

diente Tetrahydrofuran. Nach einstündigem Aufenthalt im Thermomixer bei Raumtemperatur und einer Schüttelgeschwindigkeit von 750 rpm wurde die Lösung mit einer Spritze aufgenommen und für die Analyse mittels Größenausschlusschromatographie bereitgestellt. Der ungelöste Rückstand wurde zunächst getrocknet und für weitere Analysemethoden zurückgestellt.

Die erhaltenen Lösungen wurden entsprechend den Untersuchungen zum Harz und zum unbehandelten Resist A unter den im Abschnitt 3.1 bzw. Abschnitt 3.2 beschriebenen Bedingungen gemessen. Zur vereinfachten Darstellung wurden die zum unbehandelten Resist normierten Peakflächen gegen die Bottom Dose aufgetragen (Abb. 32).



**Abb. 32:** Zum unbehandelten Resist normierte Peakflächen aus der GPC der in THF löslichen Anteile des prozessierten Resists A der vier untersuchten Wafer.

Im niederen Dosisbereich zeigen sich alle vier belichteten und thermisch nachbehandelten Resistproben einen löslichen Anteil von mindestens 20 %. Hier ist der Resist demnach nicht vollständig ausgehärtet und die Strukturierung des Materials unter diesen Bedingungen ist schlecht. Die Strukturen sind mit hoher Wahrscheinlichkeit zu weich und dementsprechend zum größten Teil stark deformiert (Abb. 33).





**Abb. 33:** Beispiel für eine unzureichende Bestrahlungsdosis bezüglich der röntgenlithographischen Strukturierung der Resistkomposition A.

Erst ab einer Dosis von  $20 \text{ Jcm}^{-3}$  kann davon ausgegangen werden, dass eine ausreichend gute Härtung des Materials unter oben genannten Bedingungen gewährleistet ist.

Wird das Verhalten der vier Proben im Dosisbereich von  $0\text{-}15 \text{ Jcm}^{-3}$  hinsichtlich ihrer Prozessierung, d. h. des verwendeten Post Exposure Bake betrachtet, fällt auf, dass die Resistprobe, die unter der Verarbeitungsbedingung 2 prozessiert wurde, einen weniger starken Abfall der löslichen Anteile zu höheren Bestrahlungsdosen besitzt.

Während die beiden prozessierten Resistproben mit dem PEB 1 (Verarbeitungsbedingungen 1 und 2) bis etwa  $13 \text{ Jcm}^{-3}$  eine deutliche Menge löslicher Anteile des belichteten Resists zeigen, ist der Resist mit dem verwendeten PEB 2 (Verarbeitungsbedingungen 3 und 4) schon bei  $5 \text{ Jcm}^{-3}$  nahezu ausgehärtet. Im Vergleich zu PEB 1 besitzt PEB 2 eine höhere Prozesstemperatur und eine deutlich langsamere Abkühlrate, die diese Unterschiede im Härtungsverhalten bei niedriger Bestrahlungsdosis hervorrufen können.

Die Auswirkungen des Softbake bei dem der Restlösungsmittelgehalt vor der Polymerisation des Resistmaterials reduziert wird, sind anhand der Auftragung nicht sehr stark ausgeprägt. Jedoch zeigt sich, dass mit abnehmendem Restlösungsmittelgehalt die entsprechende Bestrahlungsdosis zur ausreichenden Härtung des Materials erhöht werden muss. Daraus folgt, dass je trockener das Material ist, desto höher muss die Energiemenge sein, die zur Initiierung der Polymerisation im vorhandenen System nötig ist.

Die unterschiedlichen Mengen an löslichen Anteilen der vier unterschiedlich prozessierten Resistproben zeigt damit einen ersten Hinweis auf den nicht zu vernachlässigenden Einfluss der thermischen Vor- (Softbake) als auch der thermischen Nachbehandlung (Post Exposure Bake) bei der röntgenlithographischen Strukturierung des Resists A.

### 3.3.2 Ergebnisse zu FTIR-spektroskopischen Untersuchungen

Aufgrund der in Abschnitt 3.3 erwähnten Gradienten innerhalb einer aufgetragenen Resistschicht, wird mit der FTIR/ATR-Spektroskopie durch Untersuchung der Oberfläche sowie der Kontaktfläche zwischen Resist und Wafer überprüft, ob sich Unterschiede entlang des Schichtprofils ermitteln lassen. Dazu wurden mit einer Rasierklinge einzelne Stücke der entsprechenden Dosisfelder herausgelöst, die Ober- und Unterseite markiert und anschließend spektroskopisch analysiert (Abb. 34).



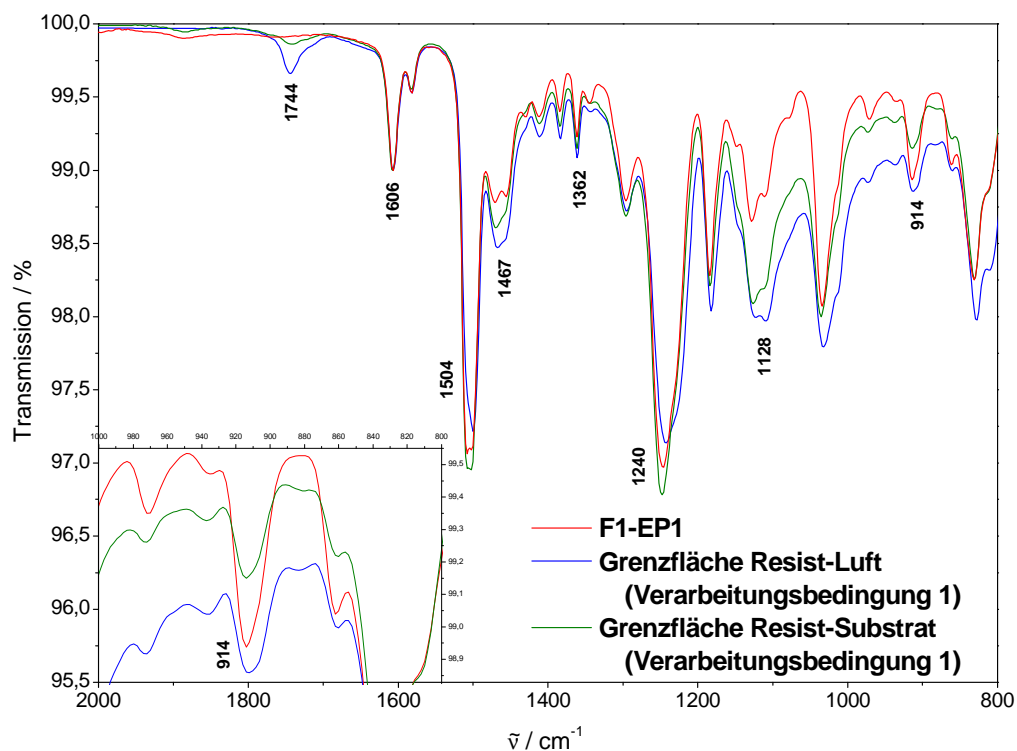
**Abb. 34:** *Probenvorbereitung für die FTIR/ATR-Spektroskopie (links) Materialeigenschaften (rechts).*

Beim Herauslösen der Resistschichten der unterschiedlichen Dosisfelder wurde festgestellt, dass die Felder mit hoher Bestrahlungsdosis (Bottom Dose:  $\leq 40 \text{ Jcm}^{-3}$ ) zwar spröde waren, ausreichend große Stücke jedoch herausgetrennt werden konnten. Die Felder mit niedriger Bestrahlungsdosis (Bottom Dose:  $\leq 2 \text{ Jcm}^{-3}$ ) waren jedoch sehr brüchig, so dass ein Herausschneiden von Stücken geeigneter Größe unmöglich war. Nur die Probe, die den PEB 2 ohne vorheriges Softbake erhalten hatte, zeigte im mittleren Dosisbereich (Bottom Dose:  $4\text{-}12 \text{ Jcm}^{-3}$ ) zusätzlich flexible Eigenschaften der prozessierten Resistschicht (s. Abb. 34, rechtes Bild). Da sich die entsprechenden Felder auf je einem Wafer nur in der

verwendeten Bestrahlungsdosis unterscheiden, deutet dieses Verhalten auf einen dosisabhängigen Effekt hin.

Die erhaltenen FTIR-Spektren wurden zunächst einer ATR-Korrektur unterworfen, um für jede Wellenlänge bzw. Wellenzahl eine gleiche Eindringtiefe zu gewährleisten. Anschließend erfolgte eine Normierung der IR-Spektren auf die Bande der Ringstreckschwingung des Aromaten ( $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ ), da diese Bande bei Vernetzung keine Veränderung zeigen sollte.

Zunächst dargestellt ist nur das Spektrum der beiden Grenzflächen Resist-Luft und Resist-Substrat des nach den Verarbeitungsbedingungen 1 vollständig prozessierten Resists A bei der höchsten verwendeten Bestrahlungsdosis (Bottom Dose:  $40\text{ Jcm}^{-3}$ ), da hier im Vergleich zum einfachen Harz die Unterschiede im IR-Spektrum stärker ausgeprägt sind.



**Abb. 35:** FTIR/ATR-Spektren der Grenzflächen Resist-Luft und Resist-Substrat des Wafers mit den Verarbeitungsbedingungen 1 (kein Softbake, PEB 1) bei einer Bottom Dose von  $40\text{ Jcm}^{-3}$  im Vergleich zum FTIR/ATR-Spektrum des Novolak-Epoxidharzes F1-EP1.

Der Vergleich zwischen dem EP-Harz und dem ausgehärteten Material zeigt kaum Unterschiede in den IR-Banden, die das Polymerrückgrat beschreiben (Abb. 35). Die C=C-Schwingung ( $1609\text{ cm}^{-1}$ ), die hier als Referenzbande genutzt wird, sowie die

Ringstrettschwingung des aromatischen Systems ( $1499\text{ cm}^{-1}$ ) sind gut zu erkennen. Weiterhin lässt sich die Bande bei etwa  $1242\text{ cm}^{-1}$  der Etherschwingung in Form von Ar-O-C zuordnen. Ein Restgehalt des verwendeten Lösungsmittels,  $\gamma$ -Butyrolacton, ist ebenfalls erkennbar. Die zugehörige Bande ist bei etwa  $1175\text{ cm}^{-1}$  anzutreffen.

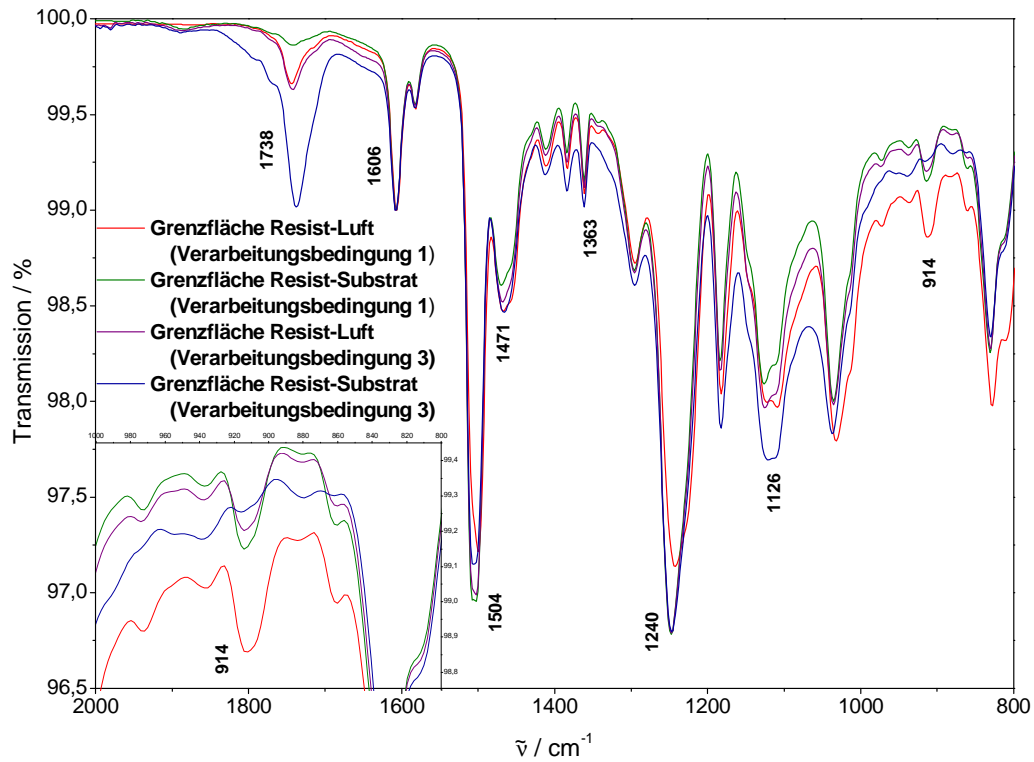
Die charakteristischen Banden, die nachfolgend zur Auswertung der Härtingsreaktion verwendet wurden, sind die Bande der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung ( $1463\text{ cm}^{-1}$ ), die aliphatische Etherbande ( $1032\text{ cm}^{-1}$ ) und die Oxiranbande ( $914\text{ cm}^{-1}$ ). Aus ihnen lässt sich unter anderem der Umsetzungsgrad der Epoxidgruppen bestimmen.

Bei genauerer Betrachtung des Schwingungsbereichs der Epoxidgruppe ( $\sim 914\text{ cm}^{-1}$ ) ist zu erkennen, dass im Vergleich zum EP-Harz eine Intensitätsabnahme nach der Prozessierung des Resists A (Verarbeitungsbedingung 1) zu verzeichnen ist. Jedoch treten dabei Unterschiede innerhalb der aufgetragenen Resistschicht auf. Während die Epoxidbande an der Grenzfläche Resist-Luft noch deutlich zu erkennen ist, tritt diese dagegen an der Grenzfläche Resist-Substrat nur als schwache IR-Bande in Erscheinung.

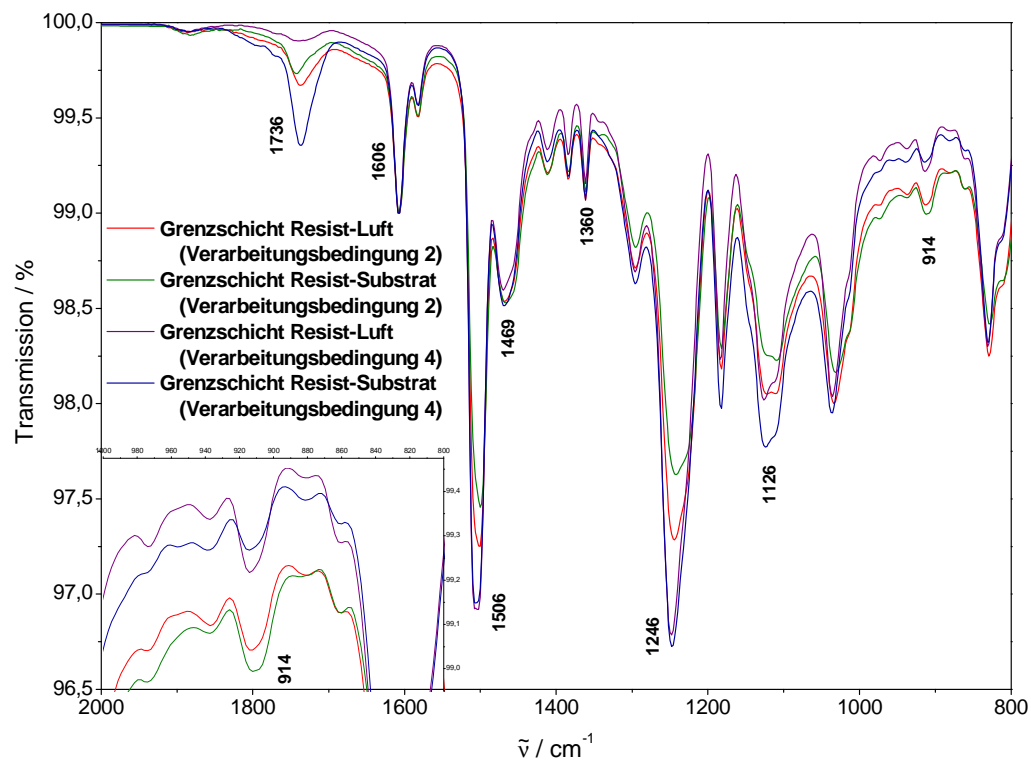
Vergleicht man dazu die Bande der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung ( $1467\text{ cm}^{-1}$ ), so zeigt sich dass auch hier Unterschiede im Schichtprofil des aufgetragenen und prozessierten Resists bestehen. Die Bande der Grenzschicht Resist-Luft mit den Maxima bei etwa  $1458\text{ cm}^{-1}$  und  $1467\text{ cm}^{-1}$  zeigt an, dass in diesem Bereich eine große Anzahl an Epoxidgruppen noch intakt ist. An der Grenzschicht Resist-Substrat dagegen tritt die Bande bei etwa  $1455\text{ cm}^{-1}$  stärker in den Vordergrund, so dass eine Überlagerung zu einer Bande mit einem Maximum bei etwa  $1463\text{ cm}^{-1}$  erfolgt und eine nahezu vollständige Polymerisation der Epoxidgruppen abgeleitet werden kann.

Um eine nahezu vollständige Vernetzung der Epoxidgruppen zu erreichen, ist eine bestimmte Menge an Lösungsmittel und damit eine bestimmte Viskosität nötig. Aufgrund des Restlösungsmittelgradienten innerhalb der Resistschicht ist der Vernetzungsgrad der Epoxidharz-oligomere an der Grenzfläche Resist-Substrat größer als im Vergleich zur Grenzfläche Resist-Luft.

Die Abbildungen 36 und 37 zeigen die Gegenüberstellung der unterschiedlichen Verarbeitungsbedingungen in Abhängigkeit vom verwendeten Post Exposure Bake anhand der FTIR-Spektren des prozessierten Materials bei der höchsten eingesetzten Bottom Dose ( $40\text{ Jcm}^{-3}$ ).



**Abb. 36:** FTIR/ATR-Spektren der prozessierten Resistproben mit den Verarbeitungsbedingungen 1 (ohne Softbake, PEB 1) und 3 (ohne Softbake, PEB2) bei einer Bottom Dose von  $40 \text{ Jcm}^{-3}$ .



**Abb. 37:** FTIR/ATR-Spektren der prozessierten Resistproben mit den Verarbeitungsbedingungen 2 (mit Softbake, PEB 1) und 4 (mit Softbake, PEB 2) bei einer Bottom Dose von  $40 \text{ Jcm}^{-3}$ .

Der Vergleich der erhaltenen IR-Spektren in Abhängigkeit von den verschiedenen Verarbeitungsbedingungen zeigt besonders im vergrößerten Schwingungsbereich der Epoxidgruppe ( $914\text{ cm}^{-1}$ ), dass die Art des Post Exposure Bake einen wesentlichen Einfluss auf die Vernetzung der Epoxidgruppen ausübt.

Während unter Verwendung des PEB 1 (Verarbeitungsbedingungen 1 und 2) die Oxiranschwingungsbande an den beiden Grenzflächen Resist-Luft und Resist-Substrat etwa die gleiche Intensität besitzt, treten bei den Wafern, die dem Post Exposure Bake 2 (Verarbeitungsbedingungen 3 und 4) unterlagen, deutliche Intensitätsunterschiede zwischen den Grenzflächen auf. An der Oberfläche der aufgetragenen Resistschicht, d. h. der Grenzfläche Resist-Luft, ist die Bande des Epoxidrings viel stärker ausgeprägt als an der Grenzfläche Resist-Substrat. Der unter der Verarbeitungsbedingung 3 prozessierte Resist zeigt damit im Vergleich zum Resist mit der Verarbeitungsbedingung 1 einen ausgebildeten Gradienten des Vernetzungsgrads der Epoxidgruppen innerhalb des Schichtprofils auf.

Die in Abbildung 37 dargestellte Gegenüberstellung der prozessierten Resistproben unter Verwendung unterschiedlicher Post Exposure Bakes und einem vor der Bestrahlung durchgeführten Softbake zeigt in der Vergrößerung des Schwingungsbereichs der Epoxidbande keine starken Unterschiede der Bandenintensität des Epoxidrings. Wiederum ist die Intensität der Epoxidbande unter der Verwendung des Post Exposure Bake 1 (Verarbeitungsbedingung 2) etwa gleich, so dass kein Unterschied zwischen der Grenzfläche Resist-Luft und Resist-Substrat ausgemacht werden kann. Dagegen sind im Vergleich der IR-Spektren der beiden Grenzflächen unter Verwendung des Post Exposure Bake 2 (Verarbeitungsbedingung 4) leichte Intensitätsunterschiede bemerkbar. Im Vergleich zur prozessierten Resistprobe ohne vorherigen Softbake (Verarbeitungsbedingung 3) ist hier eine geringere Intensitätsabnahme der Epoxidbande an der Grenzfläche Resist-Substrat erkennbar.

Dies kann auf die Reduzierung des Restlösungsmittelgehaltes zurückgeführt werden und bestätigt die Notwendigkeit einer bestimmten Viskosität zur vollständigen Umsetzung der Epoxidgruppen. Des Weiteren ist anhand dieser FTIR/ATR-Spektren ersichtlich, dass nicht nur der Restlösungsmittelgehalt einen wichtigen Beitrag zur Polymerisation des Materials liefert, sondern auch der verwendete Post Exposure Bake sowie der vor der Bestrahlung durchgeführte Softbake. Wird der Post Exposure Bake so optimiert, dass er für das Resistmaterial mit einem bestimmten Restlösungsmittelgehalt eine nahezu vollständige Vernetzung der Epoxidgruppen liefert, kann ein dann der Bestrahlung vorgeschalteter Softbake den Epoxidumsatz erniedrigen. Aus dem Vergleich der hier durchgeführten Post Exposure Bakes hat sich in Anbetracht der in Tabelle 8 beschriebenen Verarbeitungs-

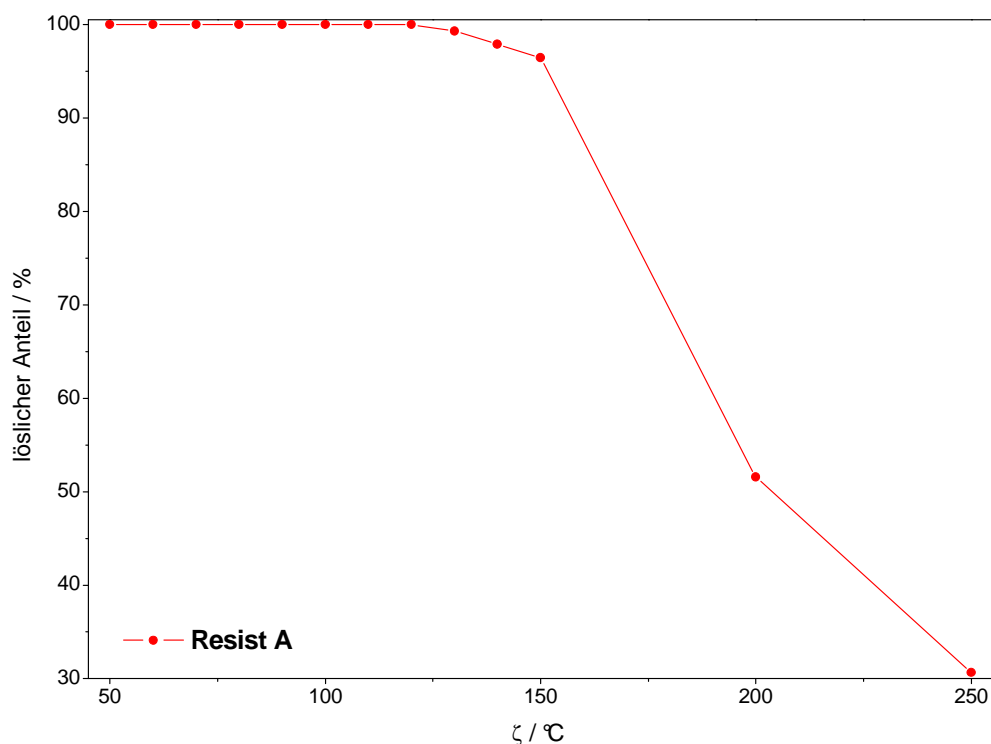
bedingungen ergeben, dass die Ringöffnung der Epoxidgruppen bei Verwendung des Post Exposure Bake 1 relativ homogen und bei Verwendung des Post Exposure Bake 2 einen Vernetzungsgradienten entlang des Schichtprofils aufwies. Somit stellt für eine nahezu vollständige Polymerisation der Epoxidgruppen entlang des Schichtprofils die optimale Kombination der Verarbeitungsbedingungen, hier insbesondere der Softbake, die Bestrahlungsdosis sowie der Post Exposure Bake eine grundlegende Bedingung dar.

### 3.4 Untersuchungen zum Härungsverhalten des Photoresists

#### 3.4.1 Untersuchungen zum thermischen Härungsverhalten

Der Negativ-Photoresist kann außer durch Licht auch durch Zuführung von Wärme ausgehärtet werden. Im Laufe des LIGA-Prozesses durchläuft der Negativ-Photoresist zwei definierte Temperaturprogramme, den Prebake (Softbake) und den Post Exposure Bake. Um das Reaktionsverhalten während der thermischen Behandlung des Materials näher zu charakterisieren, wurde das Härungsverhalten des Negativ-Photoresists A mit Hilfe der DSC näher untersucht.

Unter Einsatz eines Differenzialkalorimeteters wurde der Resist A bei verschiedenen Temperaturen gehärtet. Beginnend bei 50 °C und nachfolgend in 10 °C-Schritten bis 150 °C sowie bei 200 und 250 °C wurde ein isothermes Temperaturprogramm verwendet. Die jeweilige Temperatur wurde für eine Stunde konstantgehalten und anschließend wurde mit einer Abkühlrate von  $-10\text{ °Cmin}^{-1}$  auf 25 °C abgekühlt. Nach der thermischen Härtung durch die DSC, wurden die Proben auf lösliche Anteile getestet. Tetrahydrofuran diente dabei als Lösungsmittel (Abb. 38).

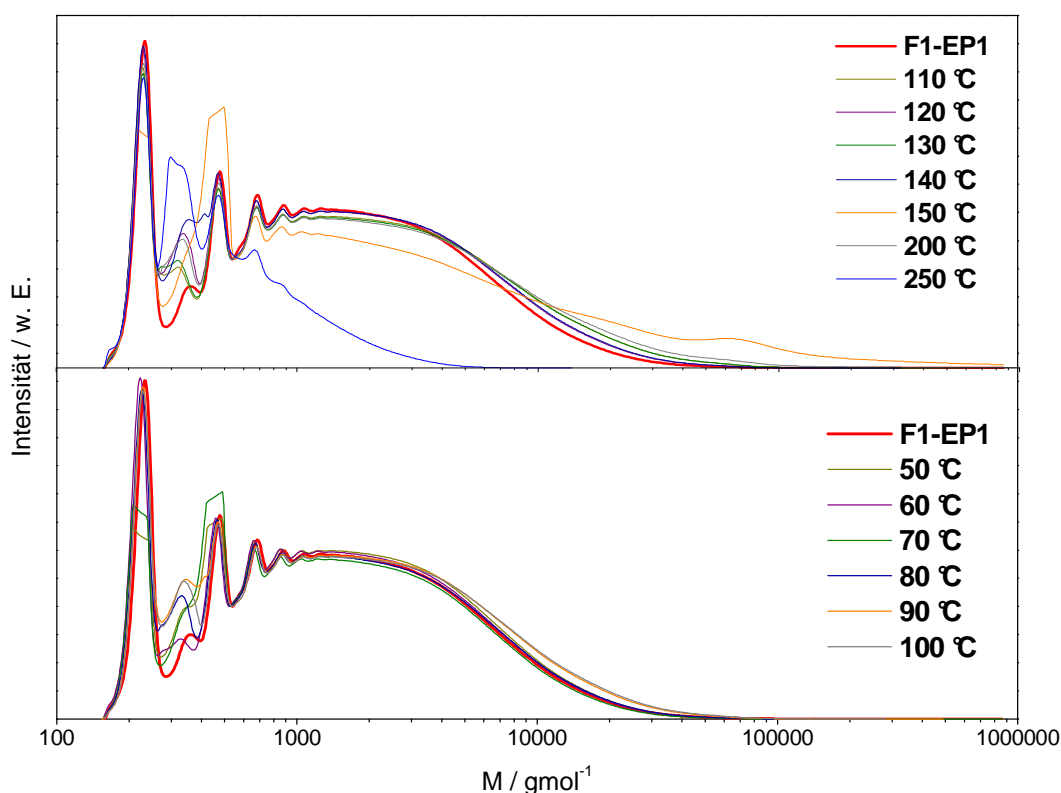


**Abb. 38:** Verlauf der löslichen Anteile nach thermischer Härtung des Negativ-Photoresists A in Abhängigkeit von der Härtungstemperatur (Lösungsmittel: THF).



Aus der Auftragung der löslichen Anteile gegen die Härtungstemperatur lässt sich eine thermische Stabilität des Negativ-Photoresists A bis 120 °C ableiten. Bei Temperaturen größer als 120 °C setzt die Polymerisation und damit die Vernetzung der jeweiligen Oligomere ohne vorherige Bestrahlung des Materials ein. Die löslichen Anteile des thermisch gehärteten Resists A nehmen mit steigender Temperatur ab, da mit Zunahme der Reaktionstemperatur kinetische Faktoren, wie Beweglichkeit der Oligomere sowie Diffusion eine bedeutende Rolle bei der Vernetzung des Materials spielen. Ein Prebake der aufgetragenen Resistschicht kann daher bis zur Maximaltemperatur von 120 °C durchgeführt und eine Vernetzung des Resistmaterials ausgeschlossen werden.

Zur Charakterisierung der löslichen Anteile des thermisch behandelten Resists A wurde die Flüssigchromatographie eingesetzt. Die Molekulargewichtsverteilung der Negativ-Photoresistkomposition A bei entsprechenden Härtungstemperaturen wurde durch die Größenausschlusschromatographie mit den unter Abschnitt 3.1.3.1 genannten Bedingungen bestimmt.



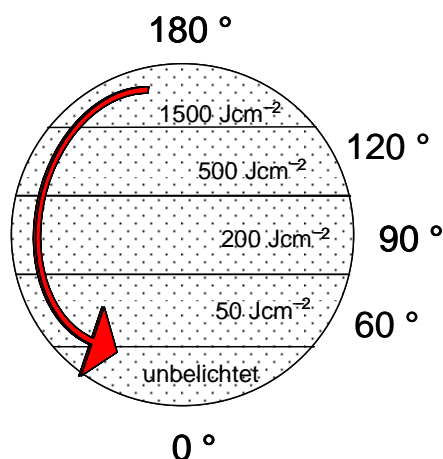
**Abb. 39:** Molekulargewichtsverteilungen des bei 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 200 und 250 °C getemperten Resists A sowie des nicht getemperten Resists A (stationäre Phase: PL-Gel Mixed D, PL Oligopore, Eluent: THF, Fluß: 1 mLmin<sup>-1</sup>, Injektionsvolumen: 100 µL, ζ: 35 °C, λ: 254 nm).

Die in Abbildung 39 dargestellten Molekulargewichtsverteilungen des bei unterschiedlichen Temperaturen getemperten Resists sind auf die Höhe des größten Peaks normiert und treffen damit keine Aussage über die Konzentration der injizierten Probenlösung. Es ist jedoch ersichtlich, dass bei einer Tempertemperatur von 250 °C vorrangig der hochmolekulare Anteil des Negativ-Photoresists A zunächst vernetzt und nur noch niedermolekulare Anteile herausgelöst werden können. Zusätzlich zeigen die erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen einen unterschiedlichen Verlauf bezüglich des Peaks bei etwa  $350 \text{ g mol}^{-1}$ . Dieser Peak wurde in Abschnitt 3.1.3.2 unter anderem den Oligomeranteilen mit unterschiedlicher Funktionalität zugeordnet. In welchem Verhältnis die Anteile an Oligomeren mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen vorliegen, kann aus dieser Untersuchung nicht abgeleitet werden. In einer Folgearbeit sollen jedoch die ablaufenden Prozesse während der rein thermisch induzierten als auch der zunächst photinduzierten Reaktion mit anschließender thermischen Behandlung bei unterschiedlichen Temperaturen genauer untersucht werden.

#### 3.4.2 FTIR-spektroskopische Untersuchungen zum photoinduzierten Härungsverhalten

Während die DSC zur Untersuchung der thermischen Aushärtung des Resistmaterials diene, kann die FTIR-Spektroskopie zur Charakterisierung der photoinduzierten Materialhärtung verwendet werden. Diese Methode eignet sich sehr gut, um die Umsetzung der Epoxidgruppen nach der Bestrahlung und dem anschließenden Post Exposure Bake zu beobachten und zu quantifizieren.

Für die Untersuchung des Härungsverhaltens des Resists wird hier eine Technik verwendet, die es ermöglicht, die Probe unter realen Bedingungen nach entsprechenden Prozessstufen, wie Beschichtung, Bestrahlung und thermischer Nachhärtung zu untersuchen. Bei der doppelten Transmissionsmessung, die hier zur Verfolgung der photoinduzierten Härtung des Resists dient, wird eine mit dem Resist A beschichtete Germaniumscheibe verwendet. Diese Germaniumscheibe ist im Messbereich von  $600\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$  transparent und besitzt zusätzlich eine Aluminiumschicht auf der Rückseite, die eine Rückreflexion des IR-Strahls ermöglicht. Aufgrund einer besonderen Vorrichtung, kann die kreisförmige Germaniumscheibe in definierten Gradzahlen exakt abgerastert werden. Dies erlaubt eine gleichzeitige Untersuchung unterschiedlicher Bestrahlungsfelder (Abb. 40).

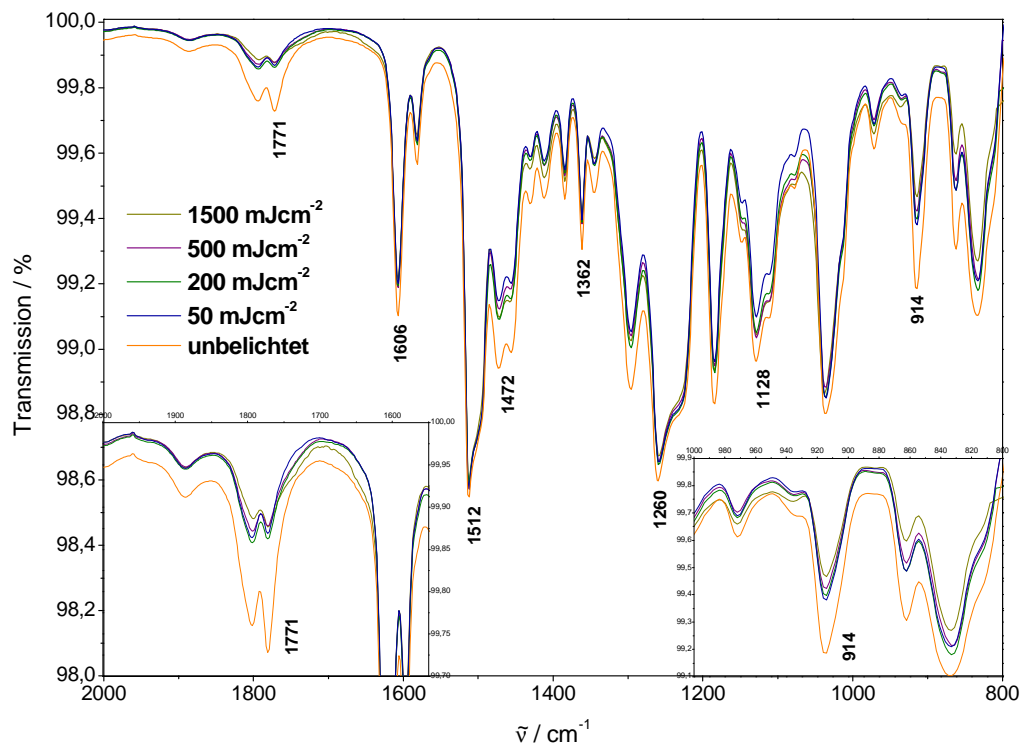


**Abb. 40:** Schematische Darstellung der Germaniumscheibe mit dem aufgetragenen Resist A, Bestrahlungsfelder mit der entsprechenden Bestrahlungsdosis sowie die Abrasterungsrichtung des IR-Strahls.

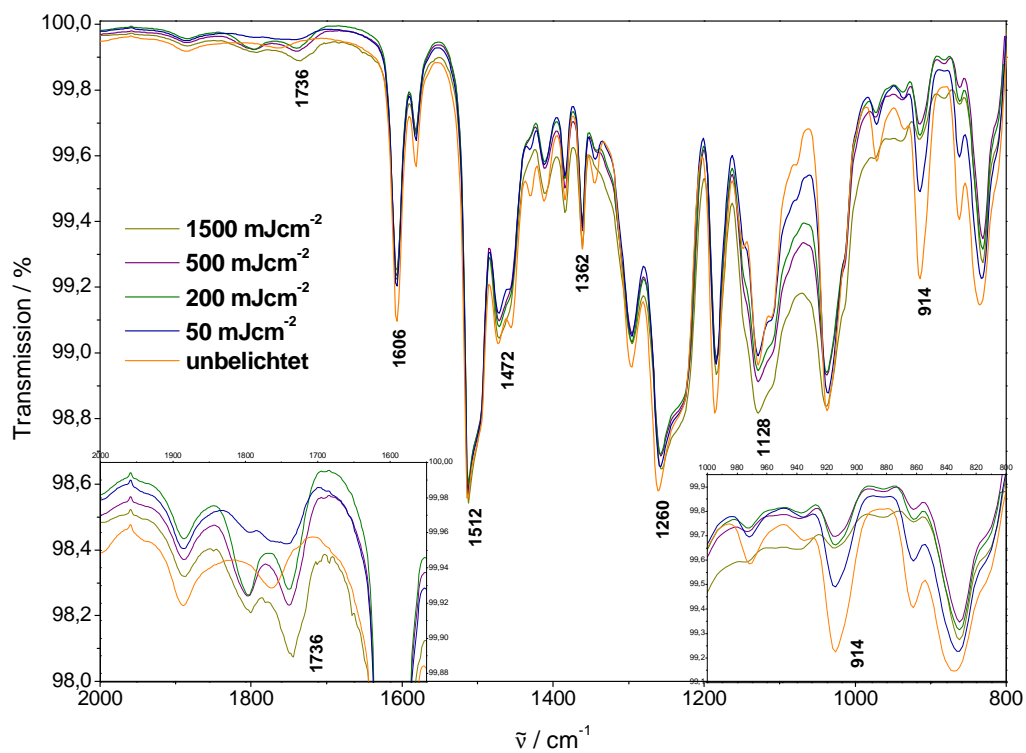
Für die Charakterisierung der photoinduzierten Vernetzung des Resists A auf Basis des F1-EP1-Harzes wurde eine 10  $\mu\text{m}$  Resistschicht auf die Germaniumscheibe aufgetragen und zunächst ein Prebake zur Reduzierung des Lösungsmittelanteils durchgeführt. Dafür wurde ein Temperaturgradient wie folgt verwendet: zunächst wurde die belackte Scheibe für zwei Minuten auf 50 °C gehalten und die Temperatur anschließend auf 95 °C erhöht. Nach fünf Minuten wurde dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Belichtet wurde mittels UV (Breitbandbelichtung) mit zunehmenden Bestrahlungsdosen (50, 200, 500 und 1500  $\text{mJcm}^{-2}$ ). Ein fünftes Feld wurde nicht belichtet und diente damit als Referenz.

Nach Initiierung der Härtungsreaktion durch UV-Bestrahlung wurden ausgehend vom unbelichteten Feld in 5 °-Schritten die entsprechenden FTIR-Spektren aufgenommen. Zur Auswertung wurden jedoch nur die IR-Spektren bei 0 °, 60 °, 90 °, 120 ° und 180 ° verwendet. Die Genauigkeit der erhaltenen Ergebnisse konnte durch die entsprechend gegenüberliegenden Messpunkte, 240 °, 270 ° und 300 ° überprüft und bestätigt werden. Im Anschluss folgte der Post Exposure Bake. Die beschichtete und belichtete Germaniumscheibe wurde auf 50 °C erwärmt. Nach zwei Minuten wurde die Temperatur auf 90 °C erhöht und für zehn Minuten konstant gehalten. Danach folgte ein langsames Abkühlen auf Raumtemperatur.

Die Abbildungen 41 und 42 zeigen die erhaltenen FTIR-Spektren der entsprechenden Felder zunächst nach dem Belichten und anschließend nach dem beschriebenen Post Exposure Bake. Es wird nur der Ausschnitt zwischen 800-2000  $\text{cm}^{-1}$  dargestellt, da sich in diesem Bereich durch Bandenintegration quantitative Aussagen über den Epoxidumsatz und über die Verringerung des Restlösungsmittelgehalts treffen lassen.



**Abb. 41:** Vor dem Post Exposure Bake aufgenommene FTIR-Spektren der untersuchten Resistfelder mit unterschiedlicher UV-Bestrahlungsdosis sowie Kennzeichnung der charakteristischen Banden.



**Abb. 42:** Nach dem Post Exposure Bake aufgenommene FTIR-Spektren der untersuchten Resistfelder mit unterschiedlicher UV-Bestrahlungsdosis sowie Kennzeichnung der charakteristischen Banden.

In den dargestellten FTIR-Spektren lässt sich die Vernetzung nach dem Belichten und dem anschließenden thermischen Aushärten gut verfolgen. Charakteristische Banden, die das Polymerrückgrat beschreiben, sind dabei von Veränderungen wie Intensitätsabnahme, Formänderung und Verschiebung nicht betroffen. Solche Banden stellen zum einen die C=C-Schwingung im Aromaten ( $1606\text{ cm}^{-1}$ ), die Ringstretschwingung ( $1512\text{ cm}^{-1}$ ), die C(CH<sub>3</sub>)-Schwingung ( $1362\text{ cm}^{-1}$ ) und die Etherschwingung zwischen Aromat und Epoxidgruppe ( $1260\text{ cm}^{-1}$ ) dar. Diese Banden können demnach zur Quantifizierung des Epoxidumsatzes oder auch des Restlösungsmittelgehaltes verwendet werden.

Für die Verfolgung der Härtingsreaktion interessante IR-Banden stellen dagegen die Banden im Spektrum dar, die sich in jeglicher Art verändern. Aufgrund der Ringöffnung des Epoxids ist nach dem Belichten, jedoch viel stärker nach dem Post Exposure Bake, eine deutliche Intensitätsabnahme der Epoxidbande bei etwa  $914\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Vergleicht man die IR-Spektren der belichteten Bereiche vor und nach dem Post Exposure Bake, so verhält sich die Initiierung durch die UV-Bestrahlung und der Reaktionsbeginn für alle Dosisfelder ähnlich. Erst nach dem Post Exposure Bake tritt ein größerer Intensitätsunterschied zwischen den jeweiligen Epoxidbanden auf. Allerdings ist selbst bei einer Bestrahlungsdosis von  $1500\text{ mJcm}^{-2}$  noch ein Signal der Epoxidbande vorhanden. Dies weist daraufhin, dass die Ringöffnung und somit die Vernetzung des Materials nicht komplett abgelaufen ist.

Anhand der aliphatischen Etherbande bei etwa  $1128\text{ cm}^{-1}$  lässt sich aufgrund der Etherbrückenbildung während der Vernetzung des Resists eine enorme Intensitätszunahme des Signals beobachten. Dass die Bande im Verhältnis zur Epoxidbande so stark an Intensität zunimmt, kann unter anderem durch den unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten erklärt werden. Der Epoxidring, ein Dreiringsystem aus Kohlen- und Sauerstoff, besitzt eine große Ringspannung. Wird dieser Ring zu einem aliphatischen Ether geöffnet, reduziert sich die Spannung enorm und der Absorptionskoeffizient nimmt dementsprechend zu.

Eine Übersicht über die Intensitätsab- bzw. zunahme der Epoxid- bzw. Etherbande in Bezug zur aromatischen C=C-Schwingung (Referenzbande) gibt Tabelle 9 wider.

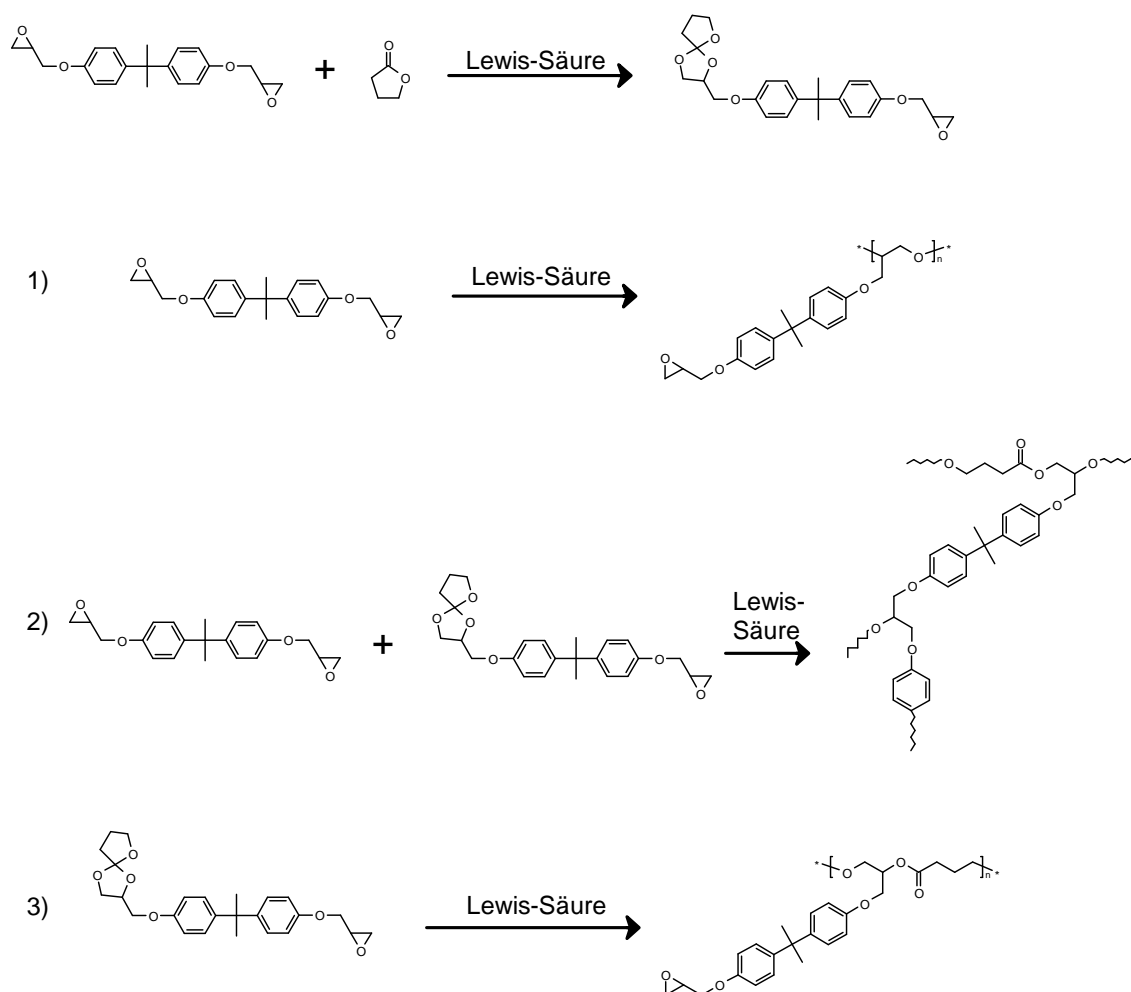
Die berechneten Werte spiegeln das Ergebnis aus den FTIR-Spektren für die entsprechenden Banden sehr gut wider. Je höher die gewählte Bestrahlungsdosis, desto stärker ist die Zunahme der aliphatischen Etherbande sowie die Abnahme der Epoxidbande nach dem Post Exposure Bake.

**Tab. 9:** Aus den FTIR-Spektren berechnete Flächen der Epoxidbande, der aliphatischen Etherbande und der aromatischen C=C-Bande sowie die zugehörigen Flächenverhältnisse vor und nach dem Post Exposure Bake (PEB)

	1500 Jcm <sup>-2</sup>		500 Jcm <sup>-2</sup>		200 Jcm <sup>-2</sup>		50 Jcm <sup>-2</sup>		unbelichtet	
	v. PEB	n. PEB	v. PEB	n. PEB	v. PEB	n. PEB	v. PEB	n. PEB	v. PEB	n. PEB
<b>C=C<sub>aromat.</sub></b>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
<b>COC<sub>aliphat.</sub></b>	460	583	459	607	455	601	429	502	391	366
<b>COC<sub>Epoxid</sub></b>	51,5	34,7	56,3	33,3	58,4	37,5	60,9	52,9	66,4	64,6
<b>COC<sub>aliphat.</sub>/ C=C<sub>aromat.</sub></b>	4,6	5,8	4,6	6,1	4,6	6,0	4,3	5,0	3,9	3,7
<b>COC<sub>Epoxid</sub>/ C=C<sub>aromat.</sub></b>	0,5	0,4	0,6	0,3	0,6	0,4	0,6	0,5	0,7	0,7

Außer der Intensitätsänderung der Epoxid- und aliphatischen Etherbande zeigt sich auch bei der CH<sub>2</sub>-Scherschwingung eine Bandenänderung. Während vor dem Post Exposure Bake die entsprechende Bande noch zwei Maxima aufweist, überlagern sich die beiden Signale zu einem einzigen Maximum je höher die eingestrahlte Dosis ist. Dieses Verhalten lässt sich wiederum durch die Vernetzungsreaktion erklären. Da der Epoxidring geöffnet wird, ändert sich die chemische Umgebung dieser CH<sub>2</sub>-Gruppe, so dass die Bande der CH<sub>2</sub>-Gruppe bei geöffnetem Epoxidring dominiert.

Eine zusätzlich sehr interessante Beobachtung kann im Bereich der Estergruppen gemacht werden. Betrachtet man die Esterbande des Lösungsmittels  $\gamma$ -Butyrolacton bei etwa 1771 cm<sup>-1</sup>, so verschwindet diese mit zunehmender Bestrahlungsdosis vollständig und eine neue Bande bei etwa 1736 cm<sup>-1</sup> bildet sich heraus. Dieses Herausbilden einer neuen Bande zu niedrigeren Wellenzahlen weist eindeutig daraufhin, dass das verwendete Lösungsmittel, ein cyclischer Ester, unter Bildung eines aliphatischen Esters an der Härtingsreaktion beteiligt ist. Ramis und Mitarbeiter führten dazu Untersuchungen durch und schlagen auf der Basis von FTIR/ATR-Studien folgenden Reaktionsmechanismus (Abb. 43) für die Polymerisation des Diglycidylethers des Bisphenol-A mit  $\gamma$ -Lactonen vor<sup>[104, 105]</sup>.



**Abb. 43:** Von Ramis und Mitarbeitern vorgeschlagener Mechanismus zur Reaktion des Diglycidyl-Bisphenol-A mit  $\gamma$ -Butyrolacton über die Bildung von Spiroorthoestern zu aliphatischen Estern.

Im ersten Schritt wird zunächst durch Anwesenheit einer Lewis-Säure der Spiroorthoester durch die Reaktion des Epoxidrings mit  $\gamma$ -Butyrolacton gebildet. Spiroorthoester sind bicyclische Verbindungen, die nach Bailey und Mitarbeitern als „expanding monomers“ bezeichnet werden, da sie bei der kationischen Ringöffnungspolymerisation weder Schrumpfung noch Ausdehnung zeigen <sup>[123-125]</sup>. Für die weitere Reaktion ergeben sich mehrere Möglichkeiten:

- (1) Die Epoxidgruppen der Bisglycidyleinheiten können unter Bildung von Etherbrücken miteinander polymerisieren.
- (2) Epoxid- und Spiroorthoestergruppen können unter Bildung von Ether- und Esterbrücken reagieren.
- (3) Spiroorthoestergruppen können unter Ringöffnung miteinander reagieren und bilden dabei verbrückende Estergruppen.

Der Einbau von Estergruppen in das dreidimensionale Netzwerk hat zur Folge, dass der Schrumpf während der Härtung reduziert wird. Außerdem wird die Zersetzung des Materials beeinflusst.

Zusätzlich zur Ausbildung der neuen aliphatischen Esterbande ist aus den FTIR-Spektren ersichtlich, dass diese Esterbande umso stärker an Intensität zunimmt, je höher die Bestrahlungsdosis ist. Da sich mit ansteigendem Vernetzungsgrad die Glasübergangstemperatur erhöht und die Beweglichkeit der Ketten somit eingeschränkt wird, ist die Möglichkeit für die Reaktion von zwei Epoxidgruppen zunehmend unwahrscheinlicher. Dagegen können die kleinen Lösungsmittelmoleküle noch gut durch das Netzwerk diffundieren und mit Epoxidgruppen unter Bildung von Esterbrücken reagieren. Somit kann ein Anstieg der Bandenintensität des aliphatischen Estersignals auch bei hohen Vernetzungsdichten beobachtet werden.

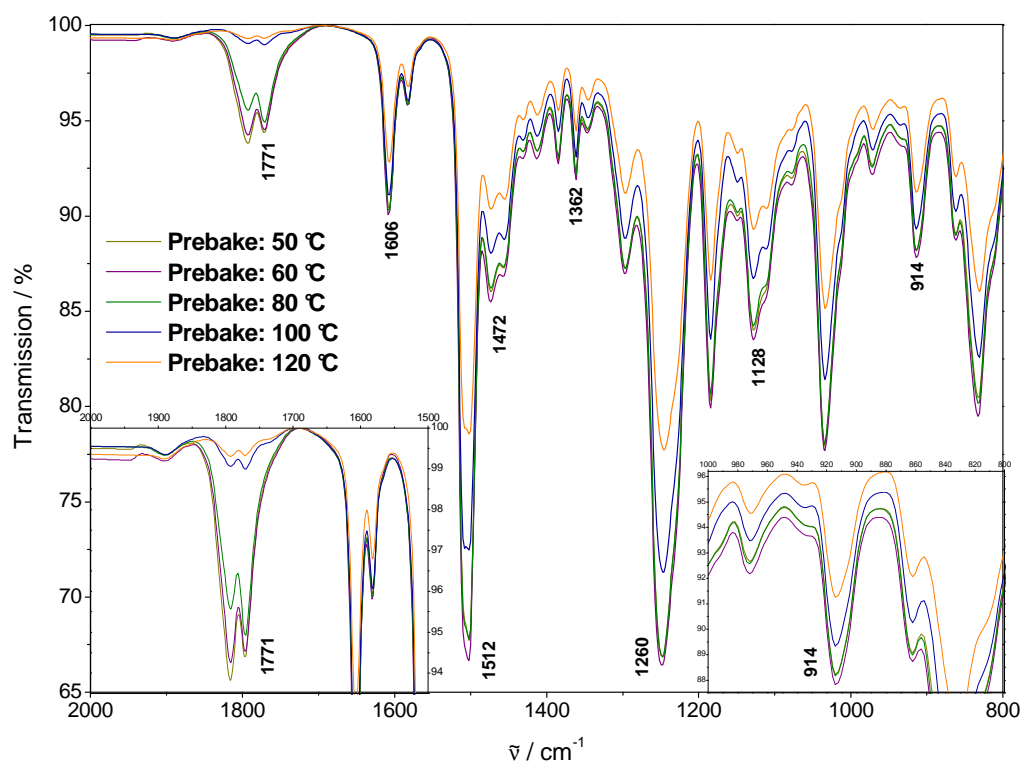
Für ein zweites Experiment zur Verfolgung der Härtungsreaktion des Negativ-Photoresists A mittels FTIR wurden wiederum fünf Proben vorbereitet, die im Gegensatz zum ersten Experiment eine gleiche Bestrahlungsdosis von  $1500 \text{ mJcm}^{-2}$ , aber unterschiedliche Prebakes aufwiesen. Die thermische Vorbehandlung, der Prebake, wurde bei 50, 60, 80, 100 und  $120^\circ\text{C}$  durchgeführt, um den Restlösungsmittelgehalt zu reduzieren.

Der Post Exposure Bake erfolgte diesmal nicht durch einen Temperaturgradienten, sondern etwa zehn Minuten isotherm bei einer Temperatur von  $120^\circ\text{C}$ .

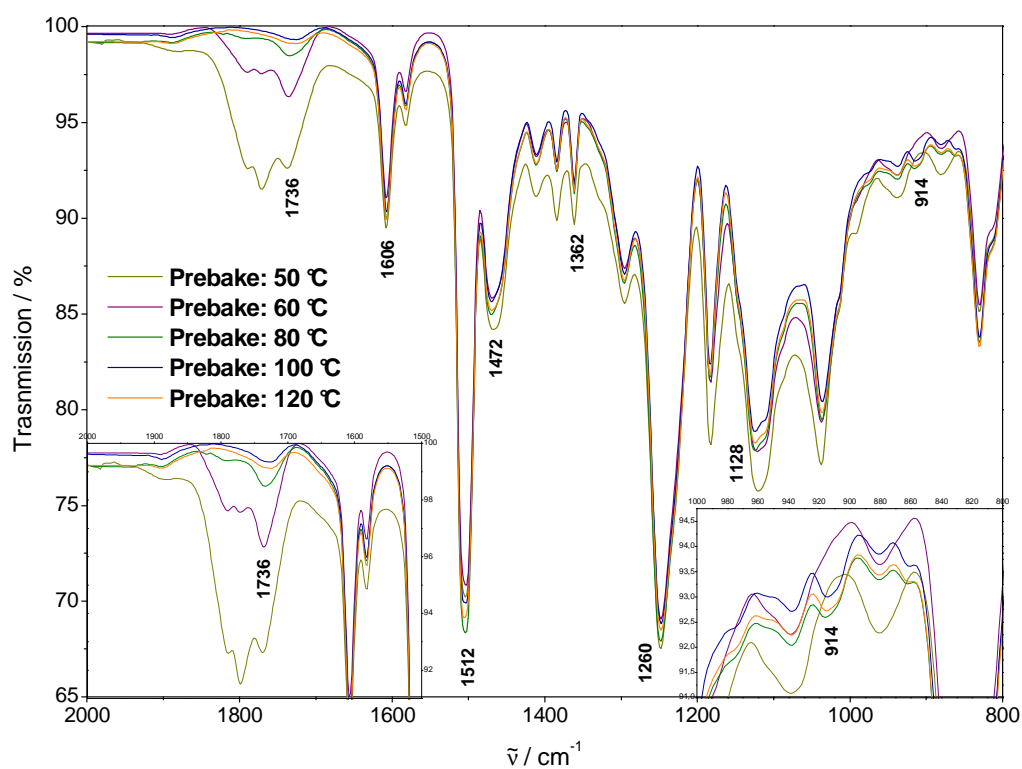
Ein weiterer Unterschied zum vorherigen Experiment ergab sich aus der aufgetragenen Schichtdicke. Bei diesem Versuch wurden Schichtdicken von etwa  $140 \mu\text{m}$  verwendet, so dass eine FTIR-Untersuchung unter Verwendung der doppelten Transmission aufgrund der hohen Absorption des Materials nicht möglich war. Deshalb wurde für diese Untersuchung des Reaktionsverlaufs die ATR-Methode verwendet. Damit konnte nur die Oberfläche dieser Schichten untersucht werden.

Die erhaltenen FTIR-Spektren der Untersuchung zum Reaktionsverhalten des Resists A vor und nach dem Post Exposure Bake werden in Abbildungen 44 und 45 dargestellt. Hier wird ebenfalls nur der Bereich zwischen  $800\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$  betrachtet, da auch hier ein Vergleich zwischen den charakteristischen Banden wie der Epoxid-, Ether-, aromatischen  $\text{C}=\text{C}$ - und Lösungsmittelbande angestellt wird.





**Abb. 44:** Vor dem Post Exposure Bake aufgenommene FTIR/ATR-Spektren der fünf Resistproben mit unterschiedlichem Prebake.



**Abb. 45:** Nach dem Post Exposure Bake aufgenommene FTIR/ATR-Spektren der fünf Resistproben mit unterschiedlichem Prebake.

Wie im ersten Experiment ist auch hier eine deutliche Abnahme der Epoxidbande sowie eine Zunahme der aliphatischen Etherbande nach dem Post Exposure Bake zu verzeichnen. Aufgrund der unterschiedlichen Prebake-Temperaturen weisen die erhaltenen IR-Spektren jedoch Intensitätsunterschiede bezüglich der Esterbande auf, die durch das Lösungsmittel  $\gamma$ -Butyrolacton hervorgerufen werden. Je höher die Temperatur beim Prebake eingestellt wurde, desto geringer ist die Intensität der entsprechenden Bande ( $1776\text{ cm}^{-1}$ ) im IR-Spektrum (Abb. 44). Aus dem ersten Experiment hat sich gezeigt, dass das verwendete Lösungsmittel auch an der Netzworkebildung des EP-Harzes beteiligt ist. Nun kann mit Hilfe der IR-Spektren untersucht werden, welchen Einfluss der Restlösungsmittelgehalt in der aufgetragenen Resistschicht, unabhängig von Bestrahlungsdosis und Post Exposure Bake, auf die Netzworkebildung ausübt.

Die berechneten Flächen sowie das Flächenverhältnis der charakteristischen Banden sind in Tabelle 10 aufgelistet.

**Tab. 10:** Aus den FTIR/ATR-Spektren berechnete Flächen sowie die Flächenverhältnisse der Epoxidbande, der aliphatischen Etherbande und der aromatischen C=C-Bande vor und nach dem Post Exposure Bake.

	50 °C		60 °C		80 °C		100 °C		120 °C	
	v. PEB	n. PEB	v. PEB	n. PEB	v. PEB	n. PEB	v. PEB	n. PEB	v. PEB	n. PEB
<b>C=C<sub>aromat.</sub></b>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
<b>COC<sub>aliph.</sub></b>	587	589	576	1021	638	853	673	852	665	793
<b>COC<sub>Epoxid</sub></b>	125	/	128	/	127	64,7	133	56,6	127	56,9
<b>COC<sub>aliph.</sub>/C=C<sub>aromat.</sub></b>	5,9	5,9	5,8	10,2	6,4	8,5	6,7	8,5	6,7	7,9
<b>COC<sub>Epoxid</sub>/C=C<sub>aromat.</sub></b>	1,3	/	1,3	/	1,3	0,7	1,3	0,6	1,3	0,6

Während das Verhältnis der Vergleichsbande (C=C<sub>aromatisch</sub>) zur Epoxidbande nach der Bestrahlung etwa 1:1 entspricht, ist nach der thermischen Nachhärtung (Post Exposure Bake) ein Verhältnis von etwa 2:1 zu finden. Betrachtet man dabei die erhaltenen Werte für die Temperaturen 80, 100 und 120 °C Prebake-Temperatur, so erhöht sich die Abnahme der Epoxidbande mit zunehmender Prebake-Temperatur. Das Verhältnis der Vergleichs- zur Etherbande zeigt dagegen eine Intensitätsverringerung der aliphatischen Etherbande mit zunehmender Prebake-Temperatur. Dieses Verhalten steht damit im Einklang mit den aus dem vorherigen Experiment gemachten Beobachtungen: aufgrund der Vernetzung des Materials ist ab einem bestimmten Zeitpunkt die Diffusion der Protonen sowie die an dem

Polymerrückgrat hängenden Epoxidgruppen unmöglich, so dass nur noch die Reaktion der Epoxidgruppen mit dem Lösungsmittel,  $\gamma$ -Butyrolacton, erfolgen kann. Dies zeigt sich in diesem Experiment ebenfalls sehr gut durch das stärkere Herauswachsen der aliphatischen Esterbande bei etwa  $1736\text{ cm}^{-1}$  bei zunehmender Prebake-Temperatur.

Um eine vollständige Aushärtung des Resistmaterials zu erreichen, muss ein bestimmter Restlösungsmittelgehalt bzw. eine entsprechende Viskosität in der aufgetragenen Resistschicht erhalten bleiben, damit bei fortschreitender Vernetzung die nötige Diffusion der Protonen und Epoxidgruppen gegeben ist.

### 3.5 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen des untersuchten Resists

In den Abschnitten 3.1 bis 3.4 wurden mit Hilfe der Analytik relative Unterschiede zwischen den Novolak-Epoxidharzen sowie dem Negativ-Photoresist vor und nach der photoinduzierten Härtung untersucht ohne genaue Aussagen über das Materialverhalten im LIGA-Prozess zu treffen. Um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu finden, wird in diesem Kapitel der Einfluss des Molekulargewichts sowie der Funktionalitätsverteilung des Novolak-Epoxidharzes durch Auftrennung in entsprechende Oligomeranteile mit den Eigenschaften des ausgehärteten Materials nach Prozessierung mittels Röntgenlithographie entsprechend der LIGA-Technik untersucht.

#### 3.5.1 Auftrennung in unterschiedliche Oligomeranteile

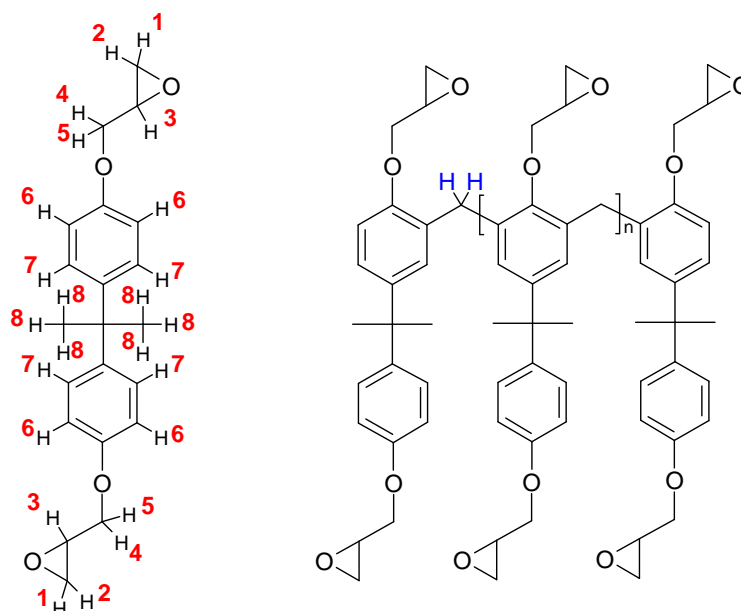
Zunächst wurde der Einfluss des Molekulargewichts auf das Verhalten des Resists nach Röntgenbestrahlung untersucht. Mit Hilfe der Fällungs- bzw. Trübungstitration ist es möglich, durch unterschiedliches Lösungsverhalten der jeweiligen Oligomere eine entsprechende Fraktionierung bzw. Trennung dieser Komponenten zu erhalten. Die Probe wird dabei in einem „guten“ Lösungsmittel, d. h. einem Lösungsmittel mit einer hohen Lösungsmittelstärke vollständig gelöst und anschließend ein Lösungsmittel mit einer entsprechend geringeren Lösungsmittelstärke langsam zugetropft, bis eine Trübung entsteht. Nach dem Zentrifugieren, lässt sich die überstehende klare Lösung abdekantieren. Der ausgefallene Rückstand kann dann getrocknet und mit Hilfe analytischer Methoden untersucht werden.

Für die Untersuchung des Molmasseneinflusses wurde die EP-Harzprobe F1-EP1 unter Verwendung der Trübungstitration in drei Fraktionen mit jeweils unterschiedlichen Molekulargewichten zerlegt. Als „gutes“ Lösungsmittel diente Tetrahydrofuran, in dem die EP-Harzprobe gelöst wurde. Anschließend wurde *n*-Hexan als „schwächeres“ Lösungsmittel langsam zugetropft. Nach dem Zentrifugieren wurde die klare Lösung vorsichtig abdekantiert und der etwas milchige gelartige Rückstand getrocknet. Zu der abdekantierten Lösung wurde wiederum *n*-Hexan zugegeben und der ausgefallene Rückstand ebenfalls getrocknet. Die beiden ausgefällten Rückstände stellen die Fraktionen 1 und 2 dar. Die Fraktion 3 wurde durch Einengen der abdekantierten Lösung erhalten (Tab. 11). Diese Fraktionen wurden anschließend bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung, des Molekulargewichts und der Glasübergangstemperatur untersucht und mit der Gesamtprobe verglichen.

**Tab. 11:** Zugetropfte Menge an *n*-Hexan sowie die erhaltenen Massenanteile der durch Trübungstitration der Novolak-Epoxidharzprobe F1-EP1 erhaltenen Fraktionen ( $m_{\text{F1-EP1}}=100$  g, THF=1,75 L).

	Zugabe von <i>n</i> -Hexan / L	m/g
<b>Fraktion 1</b>	1,17	28,6
<b>Fraktion 2</b>	0,9	14,3
<b>Fraktion 3</b>	Restlösung	57,1

Zunächst wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der drei Fraktionen aufgenommen. Sie dienen dem Vergleich der Molekülstruktur und zur Bestimmung des mittleren Oligomerisierungs- sowie des mittleren Epoxidierungsgrads der jeweiligen Fraktionen. Die erhaltenen Protonenspektren sowie deren Zunordnung werden in den Abbildung 46 und 47 dargestellt.

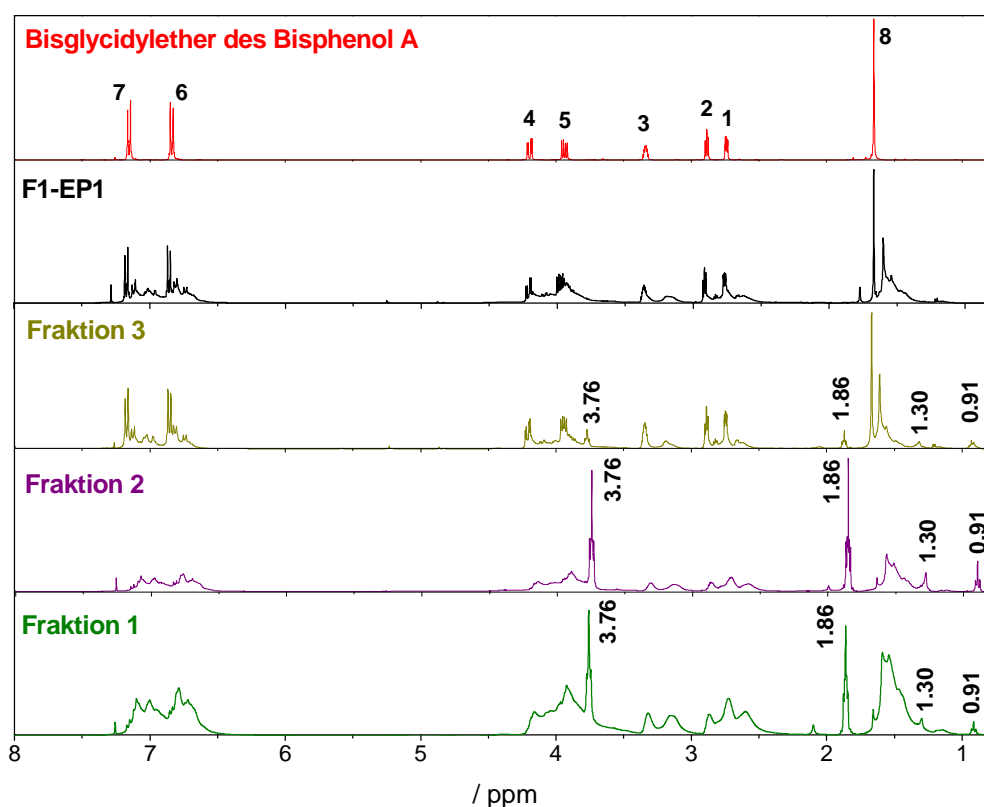


**Abb. 46:** Molekülstrukturen des Novolak-Epoxidharzes und des Diglycidylethers des Bisphenol-A sowie die Signalzuordnung bezüglich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren.

Aus der Gegenüberstellung der Protonenspektren geht hervor, dass für alle Fraktionen in Bezug auf die Gesamtprobe F1-EP1 ähnliche Signale detektiert werden.

Die aufgenommenen Protonenspektren unterscheiden sich jedoch deutlich in der Signalbreite und in der Intensität einiger Peaks. Während das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Fraktion 3 vergleichbare Signalbreiten wie das Protonenspektrum des Gesamtharzes F1-EP1 aufweist, sind diese jedoch deutlich breiter in den Protonenspektren der Fraktionen 1 und 2. Die unterschiedlichen Signalbreiten der untersuchten Fraktionen deuten auf unterschiedliche

Molekulargewichtsverteilungen hin. Je höhermolekular ein Polymer ist, desto breiter werden die aufgenommenen Signale im Protonenspektrum. Damit würden die erhaltenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Fraktionen 1, 2 und 3 zunächst bestätigen, dass eine Trennung nach Molekulargewicht der EP-Harzprobe F1-EP1 erfolgte. Die Fraktion 3 stellt den niedermolekularen Anteil dar, Fraktion 1 und 2 dagegen den höhermolekularen, wobei hier nicht zwischen einem höhermolekularen und einem mittelmolekularen Anteil unterschieden werden kann.



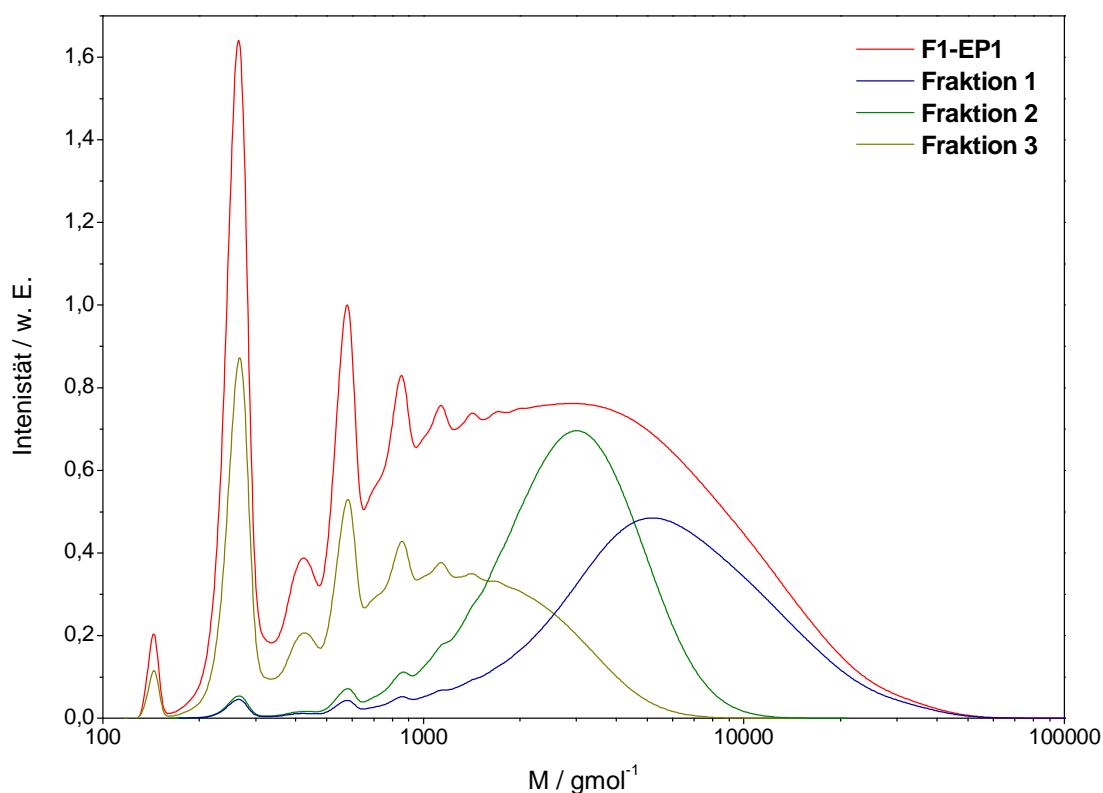
**Abb. 47:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Fraktionen 1, 2 und 3 des Novolak-Epoxidharzes F1-EP1 sowie die Gesamtprobe (Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ ).

Zusätzlich zur Signalverbreiterung treten die Peaks bei etwa 3,76 ppm, 1,86 ppm, 1,30 ppm und 0,91 ppm insbesondere bei Fraktion 1 und 2 stark hervor. Diese Signale können dem zur Trübungtitration verwendeten Lösungsmittel Tetrahydrofuran und dem Fällungsmittel *n*-Hexan zugewiesen werden. Die beiden Signale, 3,76 ppm und 1,87 ppm, sind dabei den Protonen der beiden chemisch unterschiedlichen Methylengruppen des Tetrahydrofuran zuzuordnen. Die Protonen der Methylen- und Methylgruppen des *n*-Hexans werden dagegen durch die Signale bei 1,30 ppm und 0,91 ppm beschrieben. Die hohe Signalintensität dieser Lösungsmittel zeigt an, dass zu dem Zeitpunkt der  $^1\text{H}$ -NMR-

Untersuchung die Fraktionen 1 und 2 nicht vollständig getrocknet waren. Die Lösungsmittelsignale in Fraktion 3 dagegen sind sehr gering, so dass die Trocknung hier deutlich besser erfolgte.

Quantitative Aussagen über den mittleren Oligomerisierungsgrad sowie den mittleren Epoxidierungsgrad lassen sich hier nicht ohne weiteres treffen. Aufgrund der Signalbreite der Fraktionen 1 und 2 lassen sich an dieser Stelle keine geeigneten Integralverhältnisse entsprechender Protonensignale bilden, so dass ein Vergleich zwischen dem Ausgangsharz und den daraus gewonnenen Fraktionen nicht möglich ist. Zu erwarten wäre jedoch ein ausgeprägter Unterschied im mittleren Oligomerisierungsgrad.

Zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung wurde die Größenausschlusschromatographie verwendet. Die experimentellen Bedingungen entsprechen denen in Abschnitt 3.1.3.1. Die erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen werden in Abbildung 48 dargestellt. Die Kurven der Fraktionen 1, 2 und 3 wurden dabei auf die Fläche der Gesamtprobe F1-EP1 normiert.



**Abb. 48:** Auf die Fläche der Gesamtprobe normierte Molekulargewichtsverteilungen der aus der Trübungstitration erhaltenen Fraktionen 1, 2 und 3 im Vergleich zur Gesamtprobe F1-EP1 (Säule: PL GEL MIXED D, 2 PL Oligopore, Lösungsmittel: THF, Fluß: 1 mLmin<sup>-1</sup>,  $\lambda$ : 254 nm,  $\zeta$ : 35 °C, PS-Kalibration).

Die erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen der Fraktionen 1, 2 und 3 zeigen zunächst eine gute Auftrennung in unterschiedliche Molekulargewichte. Die Maxima der jeweiligen Kurven sind gegeneinander verschoben, wobei die Fraktion 2, die die mittelmolekulare Fraktion darstellt, ihr Maximum genau über den Schnittpunkt der Fraktion 3 (niedermolekulare Fraktion) und der Fraktion 1 (hochmolekulare Fraktion) aufweist. Damit zeigt sich die Trübungstitation als geeignete Methode zur gewünschten Auftrennung der EP-Harzprobe F1-EP1 in Fraktionen mit unterschiedlichen Molekulargewichtsverteilungen, wobei das Molekulargewicht durch entsprechende Zugabe des Fällungsmittels genau eingestellt werden kann.

Tabelle 12 enthält die berechneten Werte für die mittleren Molekulargewichte  $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$  und  $\overline{M}_z$  sowie die daraus erhaltenen Polydispersitäten an.

**Tab. 12:** Aus der SECUntersuchung berechnete mittlere Molekulargewichte und Polydispersitäten der Fraktionen 1, 2 und 3 der Trübungstitation im Vergleich zur Gesamtprobe F1-EP1 (Kalibration mit Polystyrol).

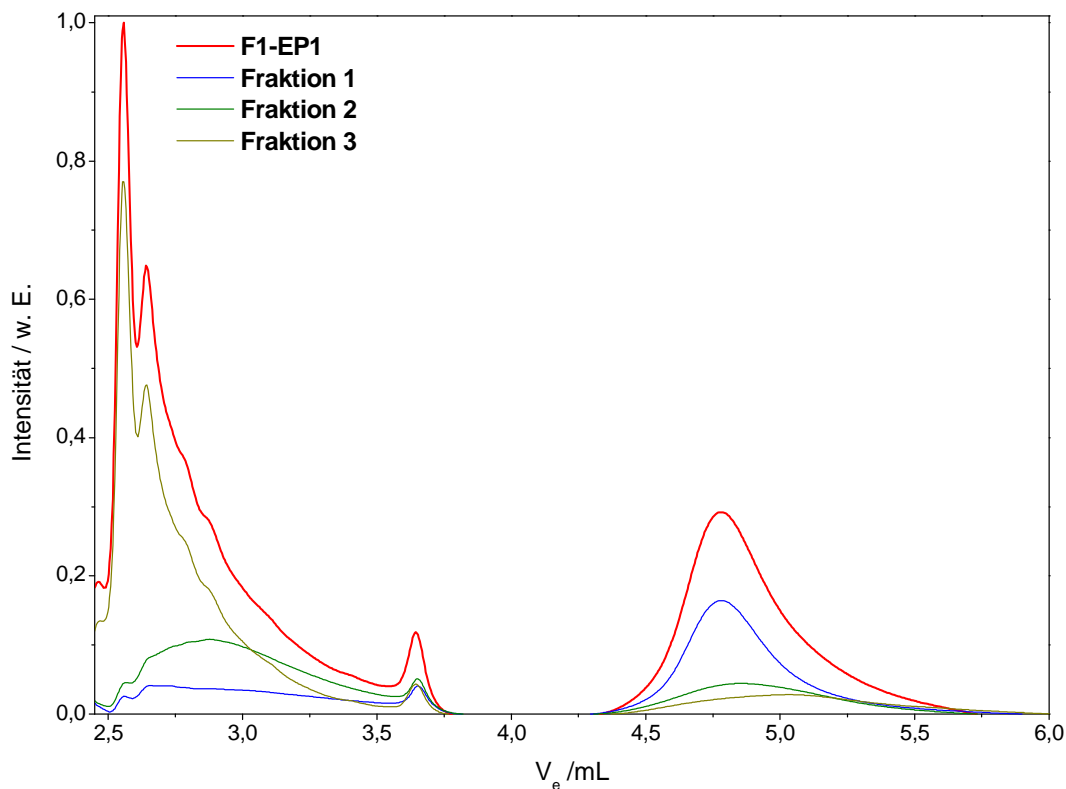
	UV 254 nm				RI			
	$M_n / \text{gmol}^{-1}$	$M_w / \text{gmol}^{-1}$	$M_z / \text{gmol}^{-1}$	$PDI$	$M_n / \text{gmol}^{-1}$	$M_w / \text{gmol}^{-1}$	$M_z / \text{gmol}^{-1}$	$PDI$
<b>F1-EP1</b>	900	3800	11000	4,2	900	3800	11000	4,2
<b>Fraktion 1</b>	3300	7300	13000	2,2	3100	7300	14000	2,4
<b>Fraktion 2</b>	2000	3000	3900	1,5	2000	3000	3900	1,5
<b>Fraktion 3</b>	600	1200	2100	2,0	600	1200	2200	2,0

Der Vergleich der Molekulargewichte der entsprechenden Fraktionen mit dem der Gesamtprobe F1-EP1 zeigt ein eindeutiges Anwachsen der jeweiligen mittleren Molekulargewichtswerte. Zusätzlich reduziert sich die Polydispersität, d. h. die Breite der entsprechenden Molekulargewichtsverteilung, für die Fraktionen 1 und 3 auf etwa die Hälfte. Fraktion 2 zeigt im Vergleich dazu eine engere Molmassenverteilung.

Zur Bestimmung der Funktionalitätsverteilungen der Fraktionen 1, 2 und 3 wurde anschließend die Gradientenchromatographie eingesetzt. Die Lösungen der entsprechenden Probe in einem THF/Toluol-Gemisch aus der GPC-Untersuchung wurden für die Charakterisierung der Funktionalitätsverteilung unter Zugabe der entsprechenden Menge an *n*-Hexan wiederverwertet. Aufgrund der Anwesenheit von Toluol, und der entsprechend Abschnitt 3.1.3.2 gewählten Bedingungen, können Änderungen wie eine Verschiebung der



Elutionsvolumina im Elugramm erfolgen. Abbildung 49 zeigt die erhaltenen Elugramme der Fraktionen 1, 2 und 3 sowie der Gesamtprobe F1-EP1. Die Kurven der entsprechenden Fraktionen wurden auch hier wieder auf die Fläche der Gesamtprobe normiert.



**Abb. 49:** Elugramm der Fraktionen 1, 2 und 3 sowie der Gesamtprobe F1-EP1 unter Verwendung eines THF/n-Hexan-Gradienten (Säule: Nucleosil 50-5, Eluent: THF/n-Hexan, Fluß: 0.5 mLmin<sup>-1</sup>,  $\lambda$ : 254 nm,  $\zeta$ : 35 °C).

Aus der Untersuchung der EP-Harzprobe F1-EP1 sind zwei Peaks zu erwarten, die eine Trennung der Oligomeranteile mit intakten Epoxidgruppen von Oligomeren mit Diolgruppen ergeben. Diese Auftrennung wird für die drei Fraktionen 1, 2 und 3 ebenfalls beobachtet, allerdings unterscheiden sie sich untereinander als auch im Vergleich zur Gesamtharzprobe in Peakintensität sowie Peakbreite.

Die Fraktion 3 zeigt einen intensiven Peak bei etwa 2,5-3,75 mL. Dieser ist im Vergleich zu den Fraktionen 1 und 2 deutlich stärker aufgespalten und der Kurvenverlauf entspricht in etwa dem der EP-Harzgesamtprobe F1-EP1 in diesem Bereich. Fraktion 2 besitzt dagegen einen schwächeren und breiteren Peak, während Fraktion 1 einen sehr intensitätsschwachen und stark ausgedehnten Peak zeigt.

Der bei einem Volumen von 4,25-5,75 mL eluierende Peak beschreibt nach den in Abschnitt 3.1.3.2 gemachten Untersuchungen die Oligomeranteile mit Diolgruppen. Hier zeigt sich ein nahezu umgekehrtes Bild der Intensitätsverteilung. Fraktion 1 zeigt hier die höchste Peakintensität als auch einen mit der Gesamtprobe des EP-Harzes F1-EP1 vergleichbaren Kurvenverlauf. Die beiden Fraktionen 2 und 3 weisen dagegen eine deutlich geringere Intensität im ersten Elutionsbereich sowie einen sehr breiten Peak im zweiten Elutionsbereich auf.

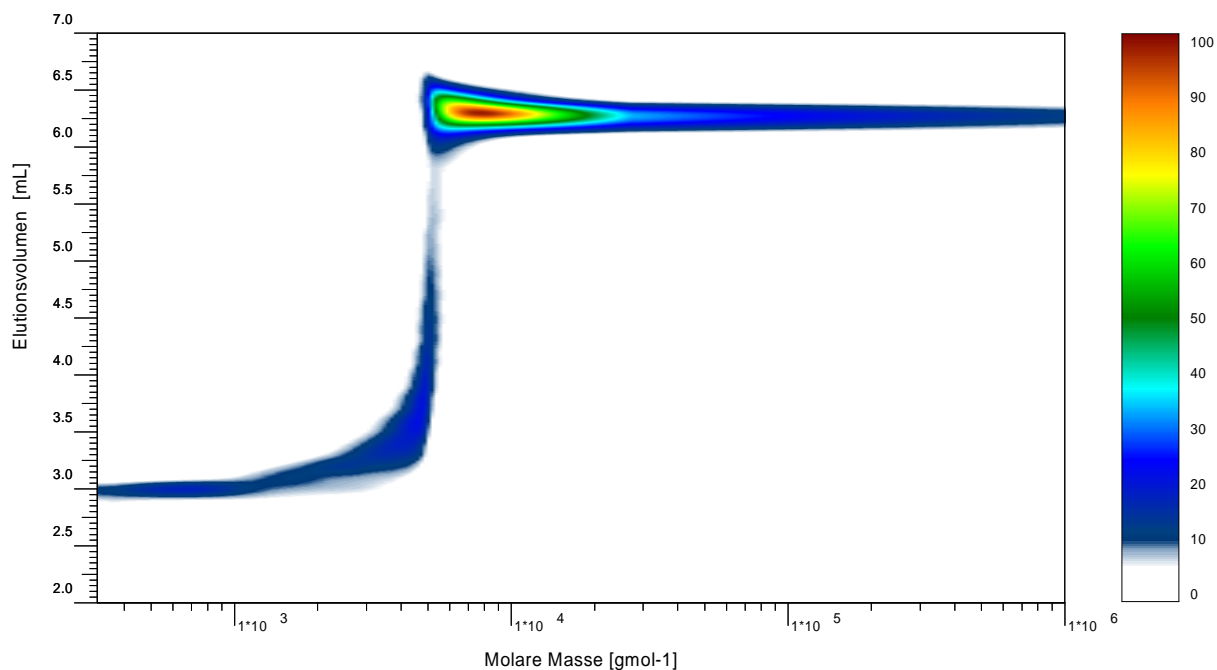
Die berechneten Peakflächen sowie deren Verhältnis sind in Tabelle 13 aufgelistet. Aus den berechneten Peakflächen und dem zusätzlich gebildeten Verhältnis der Peaks 1 (2,5-3,75 mL) und 2 (4,25-5,75 mL) zeigt sich, dass die Gesamtharzprobe F1-EP1 ein Verhältnis der beiden Peaks von etwa 3:1 besitzt. Die Fraktion 2 kommt diesem Peakflächenverhältnis mit ebenso 3:1 am nächsten. Fraktion 1 und 3 weisen jedoch ein stark abweichendes Verhältnis der beiden Peaks auf. Während Fraktion 1 ein Peakflächenverhältnis von etwa 1:3 besitzt, ergibt sich für die Fraktion 3 ein Peakflächenverhältnis von etwa 10:1.

**Tab. 13:** Aus der Gradientenchromatographie berechnete Peakflächen sowie deren Verhältnis der Fraktionen 1, 2 und 3 im Vergleich zur Gesamtharzprobe F1-EP1.

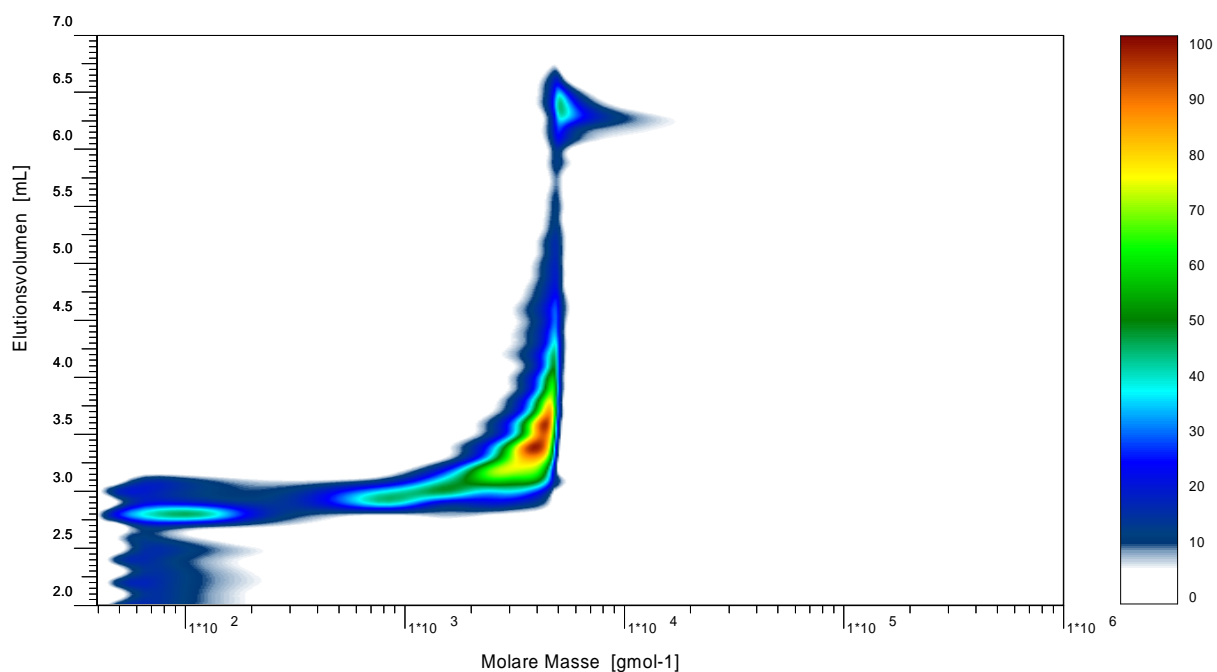
	<b>Peak 1</b> <b>(2,5-3,75 mL)</b>	<b>Peak 2</b> <b>(4,25-5,75 mL)</b>	<b>Peak 1/Peak 2</b>
<b>F1-EP1</b>	0,3	0,1	3
<b>Fraktion 1</b>	0,03	0,1	0,3
<b>Fraktion 2</b>	0,1	0,03	3
<b>Fraktion 3</b>	0,2	0,02	10

Diese erhaltenen Verhältnisse der beiden Peakflächen sowie die Unterschiede der Fraktionen in Peakintensität als auch der Peakbreite im gemessenen Elugramm zeigen damit einen deutlichen Unterschied in der Funktionalitätsverteilung der Fraktionen 1, 2 und 3. Die durch Trübungstitration erhaltenen Fraktionen zeigen somit nicht nur eine Auftrennung nach Molekulargewicht sondern auch eine Trennung nach Funktionalität.

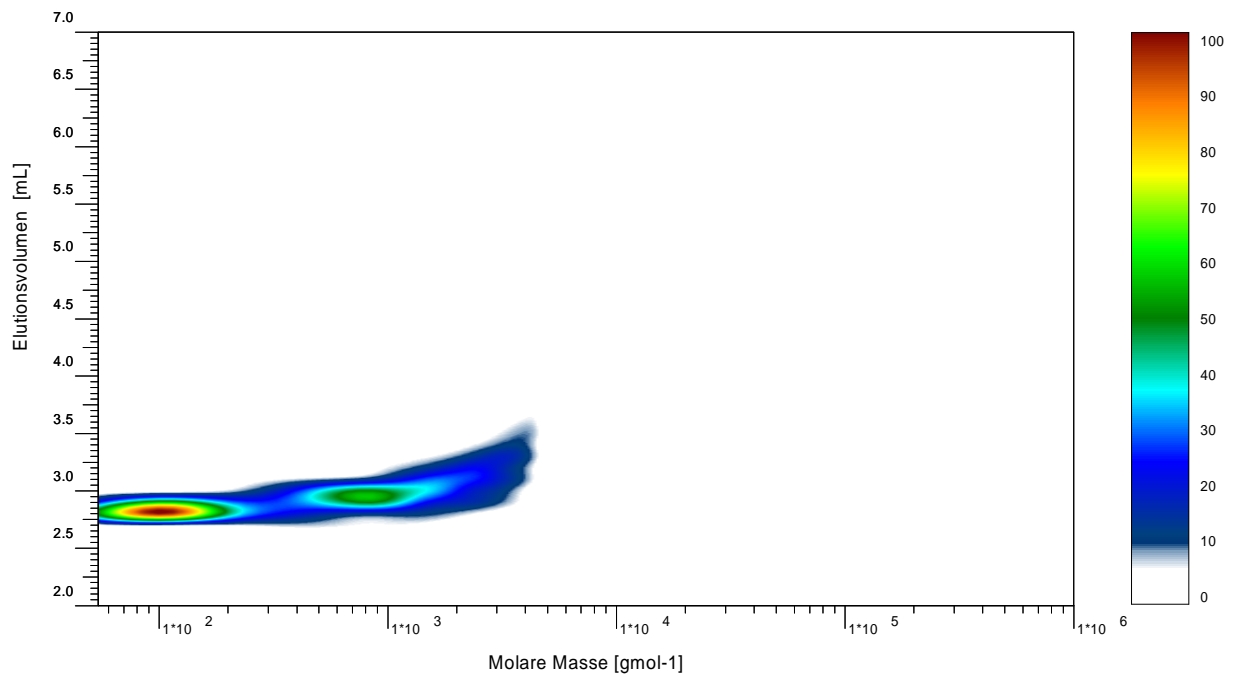
Für eine genauere Korrelation zwischen Molekulargewicht und Funktionalität wurde ebenfalls eine zweidimensionale Flüssigchromatographie der Fraktionen 1, 2 und 3 durchgeführt (Bedingungen siehe Abschnitt 3.1.3.3). Die erhaltenen Konturenplots sind in den Abbildungen 50-52 dargestellt.



**Abb. 50:** Zweidimensionaler Konturenplot aus der Kombination der Gradientenchromatographie (1. Dimension, y-Achse) und der Größenausschlusschromatographie (2. Dimension, x-Achse) der Fraktion 1 der Novolak-Epoxydharzprobe F1-EP1.



**Abb. 51:** Zweidimensionaler Konturenplot aus der Kombination der Gradientenchromatographie (1. Dimension, y-Achse) und der Größenausschlusschromatographie (2. Dimension, x-Achse) der Fraktion 2 der Novolak-Epoxydharzprobe F1-EP1.



**Abb. 52:** Zweidimensionaler Konturenplot aus der Kombination der Gradientenchromatographie (1. Dimension, y-Achse) und der Größenausschlusschromatographie (2. Dimension, x-Achse) der Fraktion 3 der Novolak-Epoxidharzprobe F1-EP1.

Die erhaltenen Ergebnisse aus der Untersuchung des Novolak-Epoxidharzes F1-EP1 durch zweidimensionale Chromatographie (Abschnitt 3.1.3.3) zeigen entsprechend dem Ausgangsharz zwei Bereiche: einen früh eluierenden Teil mit geringer Molmasse und einen spät eluierenden Teil mit höherem Molekulargewicht. Dabei stellt der früh eluierende Bereich den mit vorwiegend intakten Epoxidgruppen dar, während der spät eluierende Bereich eher von den Diolgruppen dominiert wird. Die Fraktion 2 zeigt aufgrund der vorwiegend mittelmolekularen Oligomere auch ein mittleres Verhältnis zwischen Oligomeren mit intakten Epoxidgruppen und Diolen des Ausgangsharzes F1-EP1.

Im Hinblick auf die Fällungsfractionierung des EP-Harzes F1-EP1 würde das heißen, dass die Löslichkeit offensichtlich stärker durch die Funktionalität als durch das Molekulargewicht bestimmt wird. Folglich dürfen die daraus hergestellten Resiste und ihr Strukturierungsergebnis im LIGA-Verfahren nicht nur hinsichtlich der Molekulargewichtsverteilung der Epoxidharzfraktionen beurteilt werden. Die Unterschiede in der Funktionalitätsverteilung müssen ebenfalls berücksichtigt werden.

Zusätzlich zur Struktur- und Molekulargewichtsbestimmung muss ebenso das thermische Verhalten der Fraktionen 1, 2 und 3 charakterisiert werden. Das wichtigste

Kriterium stellt dabei die Glasübergangstemperatur  $T_g$  dar, die ausgehend von den üblichen Verarbeitungsbedingungen für daraus hergestellte Negativ-Photoresiste vorzugsweise einen Wert im Bereich zwischen 25-50 °C annehmen sollte. Mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetry (DSC) lassen sich Phasenübergänge und vor allem der Glasübergang bestimmen. Zusätzlich ist eine Untersuchung der thermischen Härtingsreaktion sowie die Bestimmung der Reaktionsenthalpie möglich.

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur wurde folgendes Temperaturprogramm verwendet: Zunächst wurde von –25 °C auf 125 °C mit einer Heizrate von 10 °Cmin<sup>-1</sup> erwärmt und für zwei Minuten bei 125 °C gehalten. Anschließend wurde auf –25 °C mit einer Kühlrate von –10 °Cmin<sup>-1</sup> abgekühlt und das System wieder für zwei Minuten isotherm bei –25 °C gehalten. Aufgrund der thermischen Vorgeschichte der Fraktionen 1, 2 und 3 wurde ein zweiter Zyklus, der dem ersten entsprach, angeschlossen.

Aufgrund von Restlösungsmittel aus der Trübungstiteration (siehe Protonenspektren der Fraktionen) wurden die Proben nochmals getrocknet, um eine Beeinträchtigung des Glasübergangs durch Lösungsmittelreste zu vermeiden. Die erhaltenen Glasübergangstemperaturen der Fraktionen 1, 2 und 3 sind in Tabelle 14 wiedergegeben.

**Tab. 14:** Aus DSC-Messungen bestimmte Glasübergangstemperaturen der Fraktionen 1, 2 und 3 der Novolak-Epoxidharzprobe F1-EP1 (Aluminiumtiegel, Stickstoff-Atmosphäre, –25-125 °C, 10 °Cmin<sup>-1</sup>, 2 Zyklen).

Messung	Fraktion 1 $T_g$ / °C	Fraktion 2 $T_g$ / °C	Fraktion 3 $T_g$ / °C
1	57,7	51,0	9,3
2	69,7	66,2	17,1
3	71,8	67,9	18,8

Nach Einstellung einer Konstanz der gemessenen Glasübergangstemperaturen zeigt sich im Vergleich zur Glasübergangstemperatur der Gesamtprobe F1-EP1 von 37,05 °C, dass die Fraktion 3 ein niedrigeres  $T_g$  (~19 °C), die Fraktionen 2 (~68 °C) und 1 (~72 °C) dagegen deutlich höhere Glasübergangstemperaturen aufweisen. Diese Unterschiede sind in den Unterschieden in Molekulargewicht als auch Funktionalität begründet.

Die gemessenen Glasübergangstemperaturen der Fraktionen 1, 2 und 3 liegen jedoch außerhalb des gewünschten Bereichs von 25-50 °C. Dies muss bei der Beurteilung des entsprechenden Resists als auch bei der Strukturierung im LIGA-Verfahren berücksichtigt

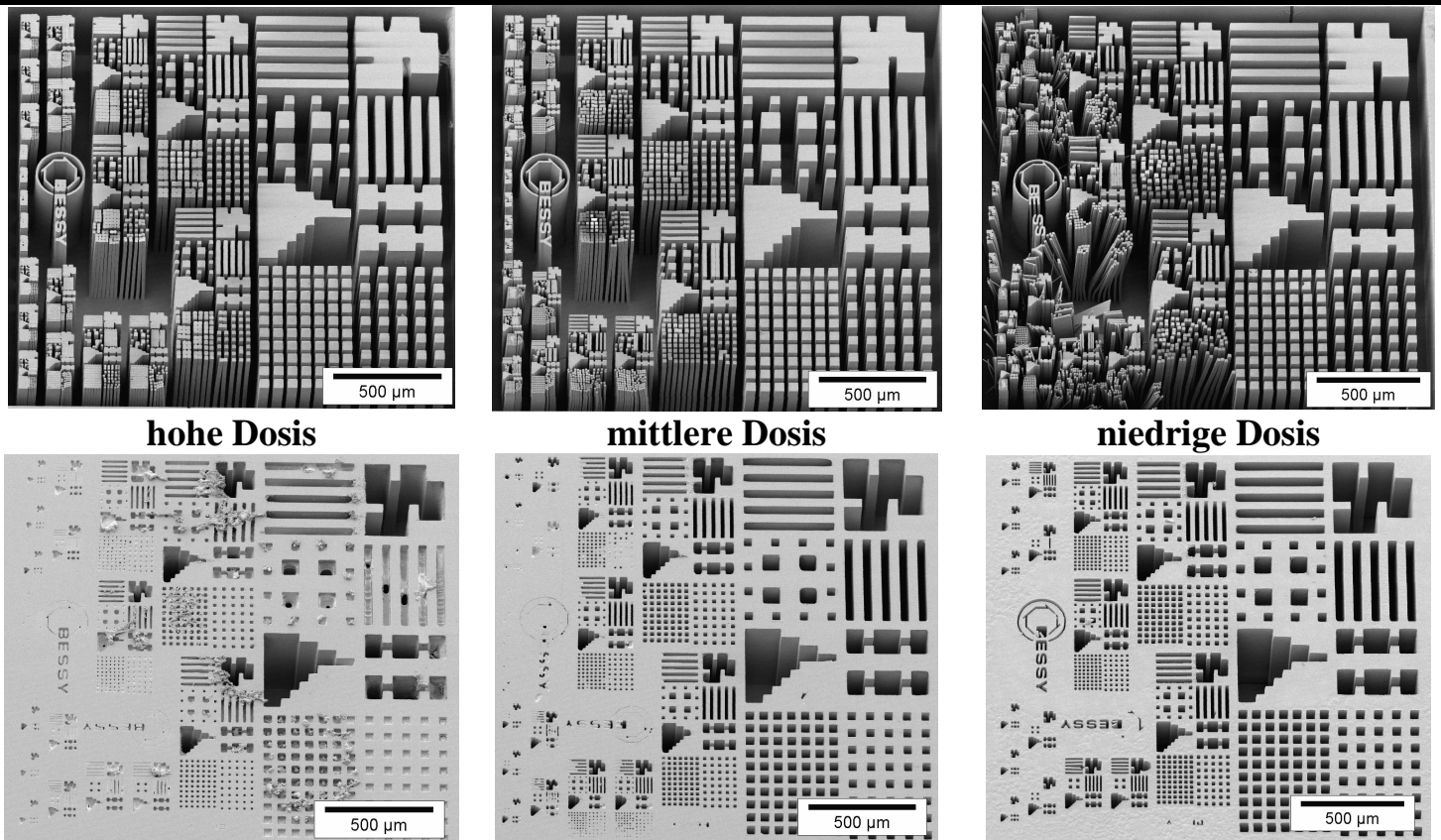
werden. Eventuell muss aufgrund der Viskositätsunterschiede eine Änderung der Resistzusammensetzung erfolgen.

### 3.5.2 Einfluss der Oligomerverteilung auf den LIGA-Prozess

Aus den, aus der Trübungstitation stammenden, Fraktionen 1, 2 und 3 wurden Negativ-Photoresiste hergestellt. Als photoaktive Komponente wurde dabei ein Triarylsulfoniumsalz verwendet.  $\gamma$ -Butyrolacton diente als Lösungsmittel. Die Resiste wurden entsprechend auf goldbeschichtete Siliziumwafer aufgetragen, wobei eine Schichtdicke von etwa 500  $\mu\text{m}$  eingestellt wurde. Um den Lösungsmittelgehalt zu reduzieren wurde vor der Bestrahlung ein Standard-Pre-Bake nach Vorgaben des *Helmholtz-Zentrums für Materialien und Energie* (Berlin) durchgeführt. Es wurde mit Röntgenlicht entsprechend dem LIGA-Verfahren bestrahlt und Felder unterschiedlicher Bestrahlungsdosen erzeugt. Als Maske diente eine eigens für dieses Projekt hergestellte Graphit-Röntgenmaske mit einer Goldabsorberschicht von etwa 25  $\mu\text{m}$  (Abb. 3). Diese Maske zeichnet sich durch verschiedene Felder aus, die sich in Größe und Art der Strukturen unterscheiden. Damit können die lithographischen Eigenschaften des Resistmaterials wie Auflösungsvermögen, Übertragungsgenauigkeit und Maßhaltigkeit, Kantensteilheit bzw. Kantenrauhigkeit, Haftung und Rissbildung genauer charakterisiert werden. Zur Beurteilung des Resists wurden Felder verwendet, bei denen es sich zum einen um Loch- und zum anderen um Säulenstrukturen handelt.

Zur Bestrahlung wurde jeder Wafer in elf Bereiche unterteilt, die jeweils mit einer unterschiedlichen Dosis bestrahlt wurden. Durch die Wiederholung der Strukturen konnte somit gleichzeitig eine Dosisoptimierung durchgeführt werden. Der Post Exposure Bake gestaltete sich folgendermaßen: Zunächst wurde von Raumtemperatur auf 55 °C erwärmt. Anschließend wurde die Temperatur auf 75 °C erhöht. Nach vierzig Minuten wurde wieder auf 55 °C und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem thermischen Nachhärten und dem anschließenden Entwickeln wurden die entsprechenden Felder mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) charakterisiert. Dabei wurden Strukturen aus dem höchsten, mittleren und niedrigsten verwendeten Dosisbereich verwendet.

Die Abbildung 53 zeigt die mit Röntgenbestrahlung erzielten Strukturierungsergebnisse des Resists der Gesamtepoxydharzprobe F1-EP1.

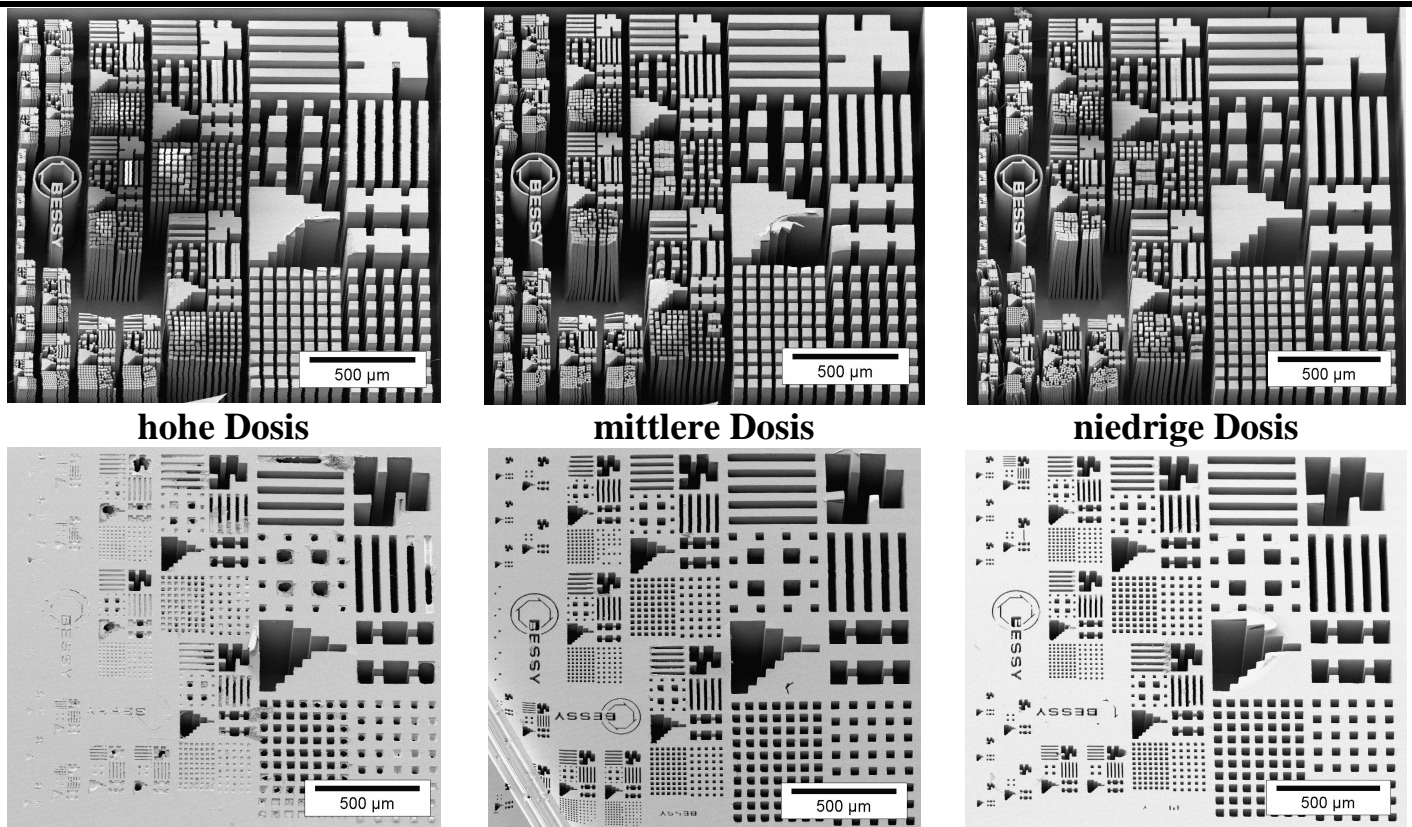


**Abb. 53:** Loch- und Säulenstrukturen unterschiedlicher Dosisbereiche aus der röntgenlithographischen Strukturierung des Negativ-Photoresists basierend auf dem Novolak-Epoxidharz F1-EP1.

Die Gegenüberstellung der Säulen- und Lochstrukturen verdeutlicht die bestehenden Probleme der röntgenlithographischen Strukturierung des Resists basierend auf dem EP-Harz F1-EP1. Ist die Bestrahlungsdosis zu schwach, findet keine optimale Vernetzung statt, so dass die Strukturen zu instabil sind und starke Verformungen auftreten. Die Kanten der abgebildeten Strukturen sind nicht gerade sondern weisen ebenfalls bei größeren Strukturen Deformationen auf, wie sie beispielsweise auch durch Aufquellen des Resists entstehen.

Im mittleren verwendeten Dosisbereich ist die Stabilität der Strukturen sowie die Kantensteilheit im Vergleich zum niedrigeren Dosisbereich etwas besser, jedoch tritt hier schon eine leichte Häutchenbildung ein, die ein vollständiges Entfernen des Resists in den Tiefen der Strukturen erschwert. Eine starke Häutchenbildung als auch ein „Verkleben“ der Säulenstrukturen ist dagegen im höheren Dosisbereich zu erkennen, so dass keine geeignete Strukturierung des Resists für das LIGA-Verfahren von dicken Schichten ( $>500\text{ }\mu\text{m}$ ) möglich wäre.

Das Strukturierungsergebnis für den aus Fraktion 1 hergestellten Resist ist in Abbildung 54 dargestellt.

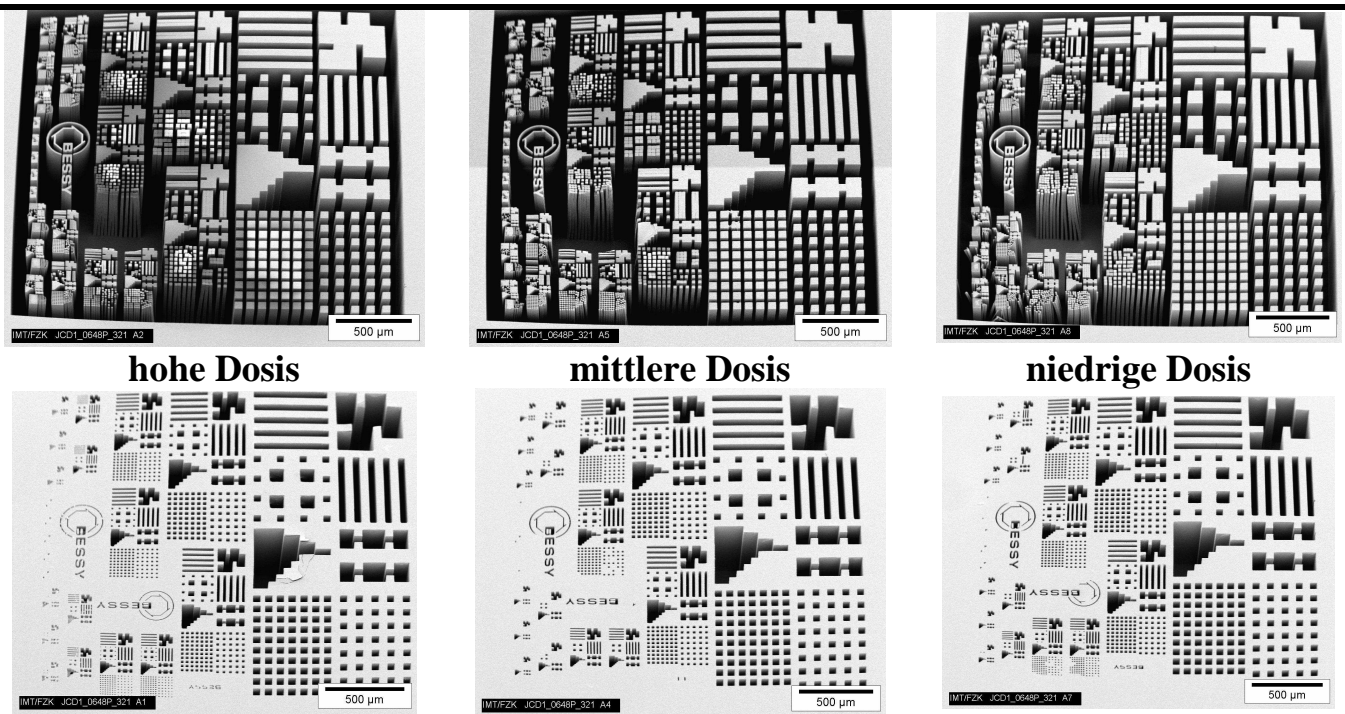


**Abb. 54:** Loch- und Säulenstrukturen unterschiedlicher Dosisbereiche aus der röntgenlithographischen Strukturierung des Negativ-Photoresists basierend auf der Fraktion 3 des Novolak-Epoxidharzes F1-EP1.

Auch hier zeigt sich im Bereich niedriger Dosis eine Deformation der Strukturen. Die Kanten sind nicht gerade sondern ausgebogen. Die Stabilität der Strukturen nimmt mit zunehmender Bestrahlungsdosis zu, jedoch ist ebenfalls eine deutliche Zunahme der Häutchenbildung zu erkennen. Selbst im geringen Dosisbereich können vor allem die Lochstrukturen durch die leichte Häutchenbildung nicht vollständig von Resistresten entfernt werden. Dagegen ist im höheren Dosisbereich ein Großteil der Lochstrukturen mit einer dicken Haut versehen, was das Eindringen des Entwicklers in die Tiefe der Strukturen verhindert. Eine Verbesserung der röntgenlithographischen Strukturierung des Negativ-Photoresists basierend auf den hochmolekularen Anteil als auch geringeren Epoxidierungsgrad der Novolak-Epoxidharzprobe F1-EP1 unter diesen Prozessbedingungen ist nicht zu erkennen. Eine verstärkte Häutchenbildung tritt auf, so dass dieser Resist ein eher schlechteres Ergebnis als der des Gesamtharzes liefert.

Der Resist basierend auf Fraktion 2 des EP-Harzes F1-EP1 zeigte die in Abbildung 55 unter Verwendung gleicher Prozessbedingungen dargestellten Strukturierungsergebnisse.



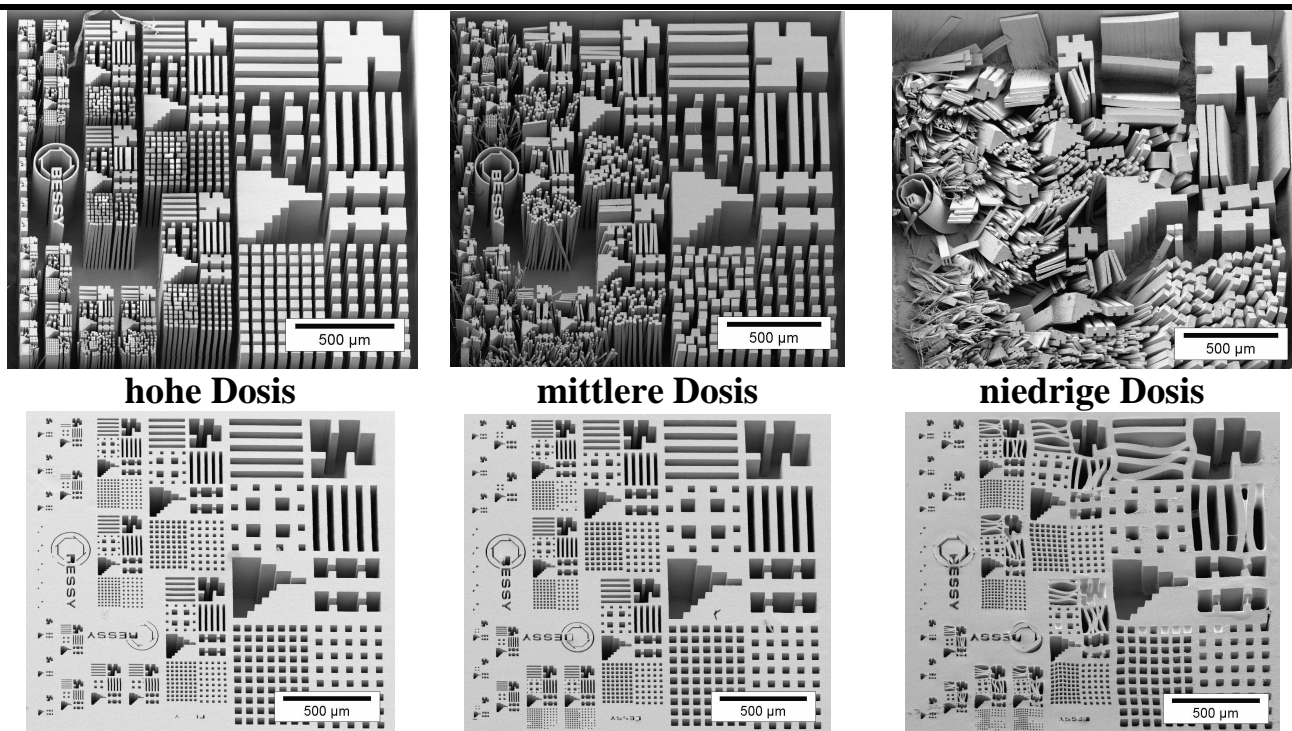


**Abb. 55:** Loch- und Säulenstrukturen unterschiedlicher Dosisbereiche aus der röntgenlithographischen Strukturierung des Negativ-Photoresists basierend auf der Fraktion 2 des Novolak-Epoxidharzes F1-EP1.

Bei der Gegenüberstellung der Strukturierungsergebnisse zeichnet sich hier ein etwas besseres Resultat als im Vergleich zur Fraktion 1 basierenden Resist ab. Die Häutchenbildung ist deutlich vermindert, allerdings ist die Stabilität der Strukturen sowie die Kantensteilheit geringer. Um die Stabilität zu erhöhen, sollte eine höhere Bestrahlungsdosis verwendet werden, wobei dann wiederum vermehrte Häutchenbildung auftritt. Die Erniedrigung des mittleren Molekulargewichts unter Berücksichtigung der Änderung der Funktionalitätsverteilung deutet damit auf ein besseres röntgenlithographisches Strukturierungsergebnis unter den verwendeten Prozessbedingungen hin.

Für die Strukturierung des Negativ-Photoresists basierend auf der Fraktion 3 des EP-Harzes F1-EP1 wurde folgendes Ergebnis erhalten (Abb. 56).

Die Strukturierung dieses Resists zeigt im Vergleich zu den anderen beiden Resisten als auch zu dem der Gesamtharzprobe die schlechteste Strukturstabilität bei geringster Bestrahlungsdosis. Das Material ist viel zu weich, so dass die Säulenstrukturen im Großteil umkippen und sehr starke Deformationen der Lochstrukturen bzw. der Säulenstrukturen auftreten. Wird die Bestrahlungsdosis dagegen erhöht, werden die Strukturen stabiler. Eine Häutchenbildung ist hier gar nicht mehr zu erkennen, so dass die Strukturen sehr gut von unvernetzten Resistresten entwickelt werden können.



**Abb. 56:** Loch und Säulenstrukturen unterschiedlicher Dosisbereiche aus der röntgenlithographischen Strukturierung des Negativ-Photoresists basierend auf der Fraktion 1 des Novolak-Epoxidharzes F1-EP1.

Im Vergleich zu den Ergebnissen der Resiste basierend auf Fraktion 1 und 2, zeigt der Resist der Fraktion 3 trotz der geringen Strukturstabilität unter den verwendeten Prozessbedingungen das bessere röntgenlithographische Ergebnis bei der Materialstrukturierung. Damit zeigt sich, dass der Negativ-Photoresist für das LIGA-Verfahren eine Abhängigkeit der Materialeigenschaften vom Molekulargewicht in Verbindung mit dem Epoxidierungsgrad aufweist. Dementsprechend muss bei der Optimierung nicht nur die Funktionalität des verwendeten Novolak-Epoxidharzes sondern auch sein Molekulargewicht berücksichtigt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben der aufwendigen Fraktionierung des Ausgangsmaterials andere Wege zur chemischen Verbesserung des Resists auf Basis von Novolak-Epoxidharzen zur röntgenlithographischen Strukturierung getestet. Dabei ergab sich für den Hersteller des Negativ-Photoresists eine optimale Möglichkeit, auch Harze unterschiedlicher Chargen oder unterschiedlicher Hersteller nach einer entsprechenden Eingangskontrolle so zu optimieren, dass ein stabiler Negativ-Photoresist für die Anwendung im LIGA-Verfahren erhalten wurde. Im Ergebnis zeigt sich im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial eine deutlich bessere Strukturierung des optimierten Resists bei der Verwendung auch unterschiedlicher Novolak-Epoxidharze. Dieses Ergebnis kann durch eine

zusätzliche Prozessoptimierung weiter verbessert werden.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Tetrahydrofuran (THF), destilliert, für die Chromatographie

*n*-Hexan für die Chromatographie

Dihydroxybenzoesäure und Lithiumchlorid (LiCl) für MALDI-ToF-Massenspektroskopie

Deuteriertes Chloroform (CDCl<sub>3</sub>) für die NMR-Spektroskopie

### 4.2 Messapparaturen

#### 4.2.1 Chromatographie

Die Größenausschlusschromatographie wurde mit Hilfe einer HPLC-Anlage der Firma *Agilent Technologies* der 1100 Serie durchgeführt. Bestandteile dieser Anlage sind Entgaser, Pumpe, Autosampler, Säulenofen sowie ein RI- und UV-Detektor. Der UV-Detektor wurde mit einer Anregungswellenlänge von 254 nm und der Säulenofen mit einer Arbeitstemperatur von 35 °C betrieben.

Die Proben wurden in Tetrahydrofuran gelöst und nach Filtration durch einen Spritzenvorsatzfilter der Firma *Waters* (Durchmesser: 25 mm, Porengröße: 0,45 µm) injiziert. Als chromatographisches Trennsystem wurden drei Säulen der *Polymer Laboratories* verwendet; eine PL-Gel Mixed D-Säule (300x7,5 mm, 5µm) und zwei PL Oligopore-Säulen (300x7,5 mm), die hintereinander geschaltet wurden. Das injizierte Probenvolumen betrug 100 µL und die Trennung erfolgte anschließend mit einer Flussrate von 1,0 mLmin<sup>-1</sup>. Zur Kalibration wurden engverteilte Polystyrolstandards der Firma *Polymer Standards Service GmbH* verwendet. Die Datenauswertung erfolgte mit der Software PSS Win GPC ebenfalls von der Firma *Polymer Standards Service GmbH*.

Für die Gradientenchromatographie wurde ebenfalls eine HPLC-Anlage der Firma *Agilent Technologies* verwendet, allerdings der Typ HP 1050. Dazu gehören eine Pumpe, ein Entgaser, ein Autosample, ein Säulenofen und ein UV-Detektor. Die eingestellte Anregungswellenlänge des UV-Detektors sowie die Arbeitstemperatur des Säulenofens entsprachen dem der Größenausschlusschromatographie.

Die Proben wurden in einem Lösungsmittelgemisch von 84 % Tetrahydrofuran und 16 % *n*-Hexan gelöst und 20 µL dieser Lösung injiziert. Als stationäre Phase wurde eine

einfache Silicasäule der Firma *Macherey-Nagel* verwendet. Diese unter dem Namen Nucleosil 50-5 vertriebene Säule besitzt eine Partikelgröße von 5  $\mu\text{m}$  und eine Porengröße von 50  $\text{\AA}$ .

Der verwendete Starteluent setzte sich aus 84 % THF und 16 % *n*-Hexan zusammen. Innerhalb von zwei Minuten änderte sich diese Zusammensetzung zu 85 % THF und 15 % *n*-Hexan. Nach weiteren 1,5 Minuten betrug der THF-Anteil 100 % und der *n*-Hexan-Anteil 0 %. Als Flussrate wurde 0,5  $\text{mLmin}^{-1}$  eingestellt und die erhaltenen Daten wurden ebenso mit der Software PSS Win GPC ausgewertet.

Zur Durchführung der online zweidimensionalen Flüssigchromatographie wurde eine HPLC-Anlage der Firma *Agilent Technologies* der 1200 Serie verwendet. Die Anlage setzte sich aus einem Temperaturelement zur Beheizung des zugehörigen Autosamplers und einer Pumpe zusammen. Als Säule diente die Nucleosil 50-5-Säule der Firma *Macherey-Nagel*. Mit dieser Anlage wurde die Charakterisierung in erster Dimension, hier die Gradientenchromatographie durchgeführt. Der Eluent entsprach dabei dem oben beschriebenen Verlauf und wurde an die Flussrate von 0.025  $\text{mLmin}^{-1}$  angepasst.

Für die Charakterisierung in der zweiten Dimension (Trennung nach hydrodynamischem Volumen) wurde eine zweite Pumpe, LC-10At VP der Firma *Shimadzu*, eine Ultrastyrigel  $10^3$   $\text{\AA}$ -Säule sowie ein UV-Detektor 486 mit einer Anregungswellenlänge von 254 nm der Firma *Waters* verwendet. Tetrahydrofuran diente hierbei als Eluent mit einer Flussrate von 2.5  $\text{mLmin}^{-1}$ .

Verbunden wurden beide Dimensionen durch ein 8-Port-Schaltventil der Firma *Valco Instruments Co*, an dem zwei Kapillaren mit einem Volumen von jeweils 100  $\mu\text{L}$  als Schleifen angebracht wurden. Zur Aufnahme und Auswertung der Daten wurden ebenfalls die Software PSS Win GPC der Firma *Polymer Standards Service GmbH* benutzt.

#### 4.2.2 FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-Messungen mittels ATR-Technik wurden mit Hilfe eines Spektrometers der Firma Thermo Electron GmbH, Modell Nicolet Magna aufgenommen. Als Internal Reflection Element wurde Diamant mit einem Brechungsindex von 2,4 verwendet.

Für die Untersuchungen mittels doppelter Transmission wurde die entsprechende Probe auf eine runde Germaniumscheibe (Durchmesser: 6 cm) aufgebracht und mit einem Optikmodul der Firma LabConnections in einem FTIR-Spektrum Nicolet Protégé 460 ebenfalls der Firma Thermo Electron GmbH abgerastert.

Die IR-Spektren wurden alle in einem Messbereich von 800 bis 4000 Wellenzahlen mit 16-32 Scans und einer Auflösung von 4 Wellenzahlen aufgenommen. Für die Aufnahme und Auswertung der Daten wurde für alle Messungen die Software Omnic des Spektrometerherstellers verwendet.

#### 4.2.3 MALDI-ToF-Massenspektrometrie

Die MALDI-ToF-Massenspektren wurden mit einem MALDI-ToF-Massenspektrometer Axima TOF<sup>2</sup> MALDI der Firma *Shimadzu Biotech* aufgenommen. Als Kalibrierstandard diente Polyethylenglycol und als Matrix wurde Dihydroxybenzoesäure gelöst in Dioxan (10 mgmL<sup>-1</sup>) verwendet. Zur Verstärkung der Ionisation wurde den Proben zusätzlich Lithiumchlorid zugegeben.

Die Proben wurden mit der Matrixlösung im Verhältnis 1:1 vermischt und auf einen speziellen Edelstahlprobenträger aufgetragen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Probenträger in das Massenspektrometer eingeschoben und mit einem gepulsten Stickstofflaser (Wellenlänge: 377 nm, Pulslänge: 3 ns) bestrahlt. Als Messbedingungen wurden folgende Parameter eingestellt: positive Polarität, linearer Flugweg, 20 kV Beschleunigungsspannung und 100-150 Pulse pro Spektrum.

Die Aufnahme sowie die Auswertung der erhaltenen Daten erfolgte mit der zugehörigen Software MALDI-MS der Firma *Shimadzu Biotech*.

#### 4.2.4 DSC

Zur Bestimmung des Glasübergangs der untersuchten Novolak-Epoxidharzproben sowie zur Temperung der Negativ-Photoresistkomposition A wurde ein DSC-Gerät der Firma Mettler Toledo des Typs DSC 822e verwendet. Die Erstellung der entsprechenden Temperaturprogramme sowie die Ausnahme und Auswertung der Daten erfolgten durch das Programm STARe.

#### 4.2.5 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Experimente wurden zum einen an einem Spektrometer Bruker Avance 400 MHz der Firma Bruker Biospin GmbH durchgeführt. Für die <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Messungen wurden 100 mg der jeweiligen Probe in 0,7 µL deuteriertem Chloroform gelöst.

Die Datenaufnahme erfolgte mit der Software Topspin der Firma Bruker Biospin GmbH und die Auswertung mit der Software ACDLabs.

## 5. Zusammenfassung

Novolak-Epoxidharze, die zur Herstellung von Negativ-Photoresisten für die Materialstrukturierung mittels Lithographie verwendet werden, weisen aufgrund der verwendeten Syntheseverfahren eine breite Molekulargewichts- und Funktionalitätsverteilung auf. Diese erhebliche molekulare Heterogenität beeinflusst die Anwendungseigenschaften und die Reproduzierbarkeit der lithographischen und Strukturierungsprozesse. Die Materialstrukturierung im LIGA-Verfahren erfordert jedoch eine gleich bleibende Qualität der Strukturen und somit der Zusammensetzung des verwendeten Negativ-Photoresists.

Ziel dieser Arbeit waren Methodenentwicklungen zur vollständigen Charakterisierung eines Negativ-Photoresists sowie deren Hauptkomponente, des Novolak-Epoxidharzes, um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für die Röntgenlithographie zu erstellen. Diese sollen anschließend zur Optimierung der Resistformulierung und –anwendung beitragen. Damit entwickelte sich die Arbeit in drei Abschnitten:

### 1) Charakterisierung der Hauptkomponente

Novolak-Epoxidharze unterschiedlicher Chargen verschiedener Hersteller wurden aufgrund ihrer unbekannten Molekulargewichts- und Funktionalitätsverteilung mit Hilfe analytischer Methoden wie NMR-Spektroskopie, MALDI-Tof-Massenspektrometrie sowie Flüssigchromatographie hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht. Zur Charakterisierung der Funktionalitätsverteilung der Novolak-Epoxidharze wurde ein Verfahren der Gradienten-HPLC entwickelt, durch das eine Abtrennung der Oligomeren mit Diolgruppen vom Oligomeranteil mit intakten Epoxidgruppen ermöglicht wurde. Hierbei ergaben sich für die untersuchten Novolak-Epoxidharze Abweichungen im diolhaltigen Oligomeranteil. Die Korrelation zwischen Molekulargewicht und Funktionalität konnte besonders gut mit Hilfe der zweidimensionalen Flüssigchromatographie untersucht werden. Hier zeigten sich deutliche Unterschiede der untersuchten EP-Harzproben hinsichtlich Molekulargewicht als auch Funktionalität, die durch eindimensionale Chromatogramme nicht erkennbar waren.

### 2) Charakterisierung einer typischen Resistkomposition basierend auf dem Novolak-Epoxidharz F1-EP1

Die Charakterisierung einer ausgewählten Resistkomposition diente zum einen der Überprüfung der Molekulargewichts- und Funktionalitätsverteilung des Novolak-



Epoxidharzes nach dem Mischen der Resistkomponenten (EP-Harz, photoaktive Komponente, Lösungsmittel, Additive). Dazu wurden ebenfalls die Größenausschlusschromatographie und die für die Charakterisierung des EP-Harzes entwickelte Gradientenchromatographie verwendet. Anhand der erhaltenen Ergebnisse konnte eine Änderung der Molmassen- und Funktionalitätsverteilung des verwendeten EP-Harzes ausgeschlossen werden. Im weiteren wurde mit Hilfe einer thermischen Härtingsreihe mit Hilfe der DSC die charakteristische Temperatur bei Polymerisationsbeginn bestimmt. Thermische Vorbehandlungen des aufgetragenen Resists zur Erniedrigung des Restlösungsmittelanteils sind damit bis etwa 120 °C ohne Beginn einer Vernetzung des Materials möglich.

Zum anderen wurde mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie die Polymerisation des Resistmaterials in Abhängigkeit der Bestrahlungsdosis nach UV-Bestrahlung sowie nach anschließender thermischer Behandlung charakterisiert. Mit zunehmender Bestrahlungsdosis stieg erwartungsgemäß der Vernetzungsgrad. Allerdings näherte sich der Vernetzungsgrad einem Grenzwert, somit erfolgte keine vollständige Umsetzung der Epoxidgruppen. Als interessant erwies sich die Beobachtung, dass das verwendete Lösungsmittel  $\gamma$ -Butyrolacton an der Polymerisation der EP-Harzkomponente teilnahm. Damit ergab sich ein zusätzlicher Parameter, der Einfluss auf das Netzwerk ausübt. Es wurden außer Ether- zusätzlich Esterbrücken ausgebildet, die aufgrund ihrer chemischen Struktur dem Material unterschiedliche Eigenschaften verleihen.

### 3) Charakterisierung des ausgehärteten Zustands einer Resistkomposition basierend auf dem Novolak-Epoxidharz F1-EP1

Zur Untersuchung des ausgehärteten Zustands des Negativ-Photoresists wurden die FTIR/ATR-Spektroskopie und die Größenausschlusschromatographie verwendet. Aufgrund der Resistschichtdicke von 550  $\mu\text{m}$  bilden sich entlang des Schichtprofils ein Lösungsmittel- und ein Dosisgradient heraus. Die Untersuchung der Grenzflächen Resist-Luft und Resist-Substrat mit Hilfe der FTIR/ATR-Spektroskopie zeigten deutliche Unterschiede bezüglich der Bandenintensität des Epoxidringes. Der Vernetzungsgrad wies eine Abhängigkeit von der thermischen Nachbehandlung auf. Hier ergab sich für ein Temperaturprogramm bei niedriger Temperatur über einen längeren Zeitraum ein nahezu homogenes Polymerisationsprofil entlang der Schichtdicke, während ein Temperaturprogramm über einen kürzeren Zeitraum bei

deutlich höherer Temperatur starke Unterschiede zwischen den Grenzflächen aufzeigte.

Für eine nahezu vollständige homogene Polymerisation entlang des Schichtprofils ist somit eine optimale Kombination der Verarbeitungsbedingungen wie Schichtdicke, Art der thermischen Vor- und Nachbehandlung sowie der Bestrahlungsdosis eine grundlegende Bedingung.

Aus diesen drei Blöcken der Materialcharakterisierung wurde deutlich, dass außer den gewählten Prozessparametern auch das verwendete Novolak-Epoxidharz eine wichtige Rolle bei der Strukturierung durch Röntgenlithographie spielt. Dementsprechend wurden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erarbeitet, bei denen die Molekulargewichts- und Funktionalitätsverteilung des Harzes mit den Materialeigenschaften korreliert wurden. Dazu wurden durch eine Trübungstitation drei Fraktionen des Novolak-Epoxidharzes F1-EP1 erhalten, die sich sowohl in der Molekulargewichts- als auch in der Funktionalitätsverteilung unterschieden. Bei einer entsprechenden Resistherstellung und dem anschließenden Prozess der Röntgenlithographie stellte sich heraus, dass bestimmte Oligomeranteile der Harzkomponente einen positiven Einfluss auf die Strukturierungsergebnisse des Negativ-Photoresists im LIGA-Verfahren ausüben. Daraufhin wurden bezüglich der Fraktionierung des Ausgangsharzes andere Möglichkeiten zur chemischen Verbesserung des Negativ-Photoresists nach Beurteilung des verwendeten Novolak-Epoxidharzes gesucht. Dabei stellte sich eine Art der chemischen Optimierung für den Hersteller des Resistmaterials als sehr gut heraus. Mit dieser Methode können auch Harze unterschiedlicher Chargen bzw. Hersteller, die geringfügige bis große Unterschiede in der Molekulargewichts- und der Funktionalitätsverteilung aufweisen, angeglichen werden. Auf diese Weise wird ein Photoresist erhalten, der gleich bleibende Eigenschaften im LIGA-Verfahren zeigt. Die Bewertungskriterien der abgebildeten Strukturen, wie beispielsweise Stabilität, Abbildungsgenauigkeit und Häutchenbildung sind dabei vergleichbar.

Zusammenfassend zeigt sich, dass das Ziel dieser Arbeit, die Optimierung eines Negativ-Photoresists auf Novolak-Epoxidharzbasis für das LIGA-Verfahren, durch die genaue Charakterisierung der einzelnen Komponenten sowie des Resists in den unterschiedlichen Prozessstufen erreicht wurde. Unter Verwendung geeigneter analytischer Methoden sowie durch zusätzliche Methodenentwicklung konnten molekulare Parameter in Abhängigkeit der Materialstruktur bestimmt und charakterisiert werden, so dass eine Optimierung des Negativ-Photoresists für die Anwendung in der Mikrosystemtechnik durch

Variation der chemischen Zusammensetzung des Materials erreicht wurde. Durch die detaillierte Beschreibung der chemischen Einflussfaktoren konnte das Verständnis zu Struktur-Eigenschaftsbeziehungen im Material vertieft und die Strukturierungsergebnisse der entsprechenden Negativ-Photoresistkomposition deutlich verbessert werden.

## 6. Abkürzungen und Symbole

2D-LC:	Two Dimensional Liquid Chromatography
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	Aluminiumoxid
b:	Auflösung
CDCl <sub>3</sub> :	deutertes Chloroform
d:	Proximity-Abstand bzw. Eindringtiefe
DSC:	Differential Scanning Calorimetry
E:	Energie
FTIR:	Fourier Transform Infrarot
G:	freie Energie
GPC:	Größenausschlusschromatographie
H:	Enthalpie
IR:	Infrarot (Infra Red)
K:	Verteilungskoeffizient
λ:	Wellenlänge
LAC:	Liquid Adsorption Chromatography
LC-CC:	Liquid Chromatography at Critical Conditions
LiCl:	Lithiumchlorid
LIGA:	Lithografie, Galvanik, Abformung
m:	Masse
$\overline{M}$ :	mittleres Molekulargewicht
MALDI-ToF:	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization – Time of Flight
n:	Brechungsindex
PAG:	Photo Acid Generator
PC:	Polycarbonat
PEB:	Post Exposure Bake
PEEK:	Polyetheretherketon
PMMA:	Polymethylmethacrylat
POM:	Polyoxymethylen
PS:	Polystyrol
PSU:	Polysulfon
PVDF:	Polyvinylidenfluorid
R:	universelle Gaskonstante, $R=8.314472 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

REM:	Rasterelektronenmikroskop
RI:	Brechungsindex (Refractive Index)
RLM:	Restlösungsmittelgehalt
$S$ :	Entropie
SB:	Softbake
SDV:	Styrol-Divinylbenzol-Copolymer
SEC:	Size Exclusion Chromatography
T:	Temperatur
$T_g$ :	Glastemperatur
THF:	Tetrahydrofuran
$\theta$ :	Einfallswinkel
$v$ :	Geschwindigkeit
$V$ :	Volumen
$z$ :	Ladung
ZrO <sub>2</sub> :	Zirkoniumoxid

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] H. F. Mark, N. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, *Encycl. Polym. Sci. Eng. Vol. 6*, Wiley, **1986**.
- [2] W. G. Potter, *Epoxide Resins*, Springer, New York, NY, **1970**.
- [3] C. A. May, G. Y. Tanka, *Epoxy Resin Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, New York, NY, **1973**.
- [4] R. S. Bauer (Ed.), *Epoxy Resin Chemistry, Adv. Chem. Ser., 114*, American Chemical Society, Washington, DC, **1979**.
- [5] K. A. Hood, *RAPRA Rev. Rep.*, **38**, 4, **1990**.
- [6] E. Kahlert, *Synthese von modifizierten Epoxidharzsystemen über intermediär gebildete spirocyclische Verbindungen*, Dissertation, Halle (Saale), **1999**.
- [7] R. Feng, J. Farris, *J. Mater. Sci.*, **37**, 4793, **2002**.
- [8] R. Feng, R. J. Farris, *J. Micromech. Microeng.*, **13**, 80, **2003**.
- [9] V. Nazmov, E. Reznikova, J. Mohr, A. Snigirev, S. Achenbach. V. Saile, *Microsyst. Technol.* **10**, 716, **2004**.
- [10] A. L. Bogdanov, S. S. Predekov, *Microelectron. Eng.*, **53**, 493, **2000**.
- [11] L. K. Jian, Y. Desta, J. Goetttert, M. Bednarzik, B. Löchel, *SPIE 2003 International Symposium on Micromachining and Microfabrication*, San Jose, USA, **2003**.
- [12] J. Kouba, R. Engelke, M. Bednarzik, G. Ahrens, H.-U. Scheunemann, G. Gruetzner, B. Loechel, H. Miller, D. Haase, *Microsyst. Technol.*, **13**, 311, **2007**.
- [13] R. Ruhmann, G. Grützner, D. W. Johnson, *Near vertical sidewalls for MEMS applications using UV-lithography with SU-8 SUSS MicroTec MEMS*, Talk, August **2002**.
- [14] C. Cremers, F. Bouamrane, L. Singleton, R. Schenk, *Microsyst. Technol.*, **7**, 11-6, **2001**.
- [15] C. G. Khan Malek, *Microelectron. J.* **33**, 101-5, **2002**.
- [16] A. Schneider, B. Su, T. Button, L. Singleton, O. Wilhelmi, S. Huq, P. Prewett, R. Lawes, *Microsyst. Technol.*, **8**, 88, **2002**.
- [17] L. Jian, Y. M. Desta, D. Aigeldinger, M. Bednarzik, B. Loechel, J. Goetttert, *Proc. SPIE 4979*, 394, **2003**.
- [18] P. Kilz, *Chromatographia*, **59**, 3, **2004**.
- [19] C. Decker, K. Moussa, *Makromol. Chem.*, **189**, 2381, **1988**.
- [20] C. Decker, K. Moussa, *Makromol. Chem.*, **191**, 963, **1990**.
- [21] W. W. Yau, J. J. Kirkland, D. D. Bly, *Modern Size Exclusion Liquid Chromatography*,

- Wiley-Interscience, New York, **1979**.
- [22] F. W. Billmeyer, Jr., *Textbook of Polymer Science*, Wiley-Interscience, New York, **1984**.
- [23] D. J. Russel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1753, **1990**.
- [24] L. Schechter, J. Wynstra, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 86, **1956**.
- [25] E. W. Becker, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer, H. Betz, A. Heuberger, S. Pongratz, W. Glashauer, H. J. Michel, R. v. Siemens, *Naturwissenschaften*, **69**, 520, **1982**.
- [26] B. Löchel, M. Bednarzik, C. Waberski, *Galvanotechnik*, **11**, 2816, **2007**.
- [27] H. Nakajima, P. Ruther, J. Mohr, T. Nakashima, K. Takashima, T. Usami, *Proc. SPIE*, **3513**, 106, **1998**.
- [28] R. Wengenmayr, *www.Handelsblatt.com*, Mikrobauteile, **13.08.2008**.
- [29] F. Lohse, W. Seiz, E. Müller (Hrsg), *Methoden der organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe III*, Houben Weyl, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1961**.
- [30] Y. Tanaka, H. Kakiuchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 1063, **1963**.
- [31] Y. Tanaka, H. Kakiuchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **A2**, 3405, **1964**.
- [32] H. Lee, K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, Mc Graw-Hill Book Company New York San Francisco Toronto, **1967**.
- [33] J. V. Crivello, *UV Curing: Science and Technology*, S. Peter Pappas, Ed. Technology Marketing Corporation, Norwalk, CT, **1978**.
- [34] S. Keller, G. Blagoi, M. Lillemose, D. Haefliger, A. Boisen, *J. Micromech. Microeng.*, **18**, 1, **2008**.
- [35] K. E. Lüttgert, R. Bonart, *Colloid. Polym. Sci.*, **254**, 310, **1976**.
- [36] E. H. Erath, M. Robinson, *J. Polym. Sci.*, **C3**, 65, **1963**.
- [37] R. E. Cuthrell, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1263, **1968**.
- [38] G. Glöckner, *Gradient HPLC of Copolymers and Chromatographic Cross-Fractionation*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo Hong Kong Barcelona, **1991**.
- [39] M. Z. Mesmer, R. D. Satzger, *J. Forensic Sci.*, **43**, 489, **1998**.
- [40] R. Sendón García, P. Paseiro Losada, C. Pérez Lamela, *Chromatographia*, **58**, 337, **2003**.
- [41] F. Fraga, E. Rodríguez Núñez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1692, **2002**.
- [42] T. A. Anhoj, A. M. Jorgensen, D. A. Zauner, *J. Micromech. Microeng.*, **16**, 1819, **2006**.
- [43] J. Zhang, K. L. Tan, G. D. Hong, L. J. Yang, H. Q. Gong, *J. Micromech. Microeng.*,

- 11, 20, 2001.**
- [44] S. K. Rath, F. Y. C. Boey, M. J. M. Abadie, *Polym. Int.*, **53**, 857, **2004**.
  - [45] J. Zhang, M. B. Chan-Park, S. R. Conner, *Lap Chip*, **4**, 646, **2004**.
  - [46] M. D. Stewart, H. V. Tran, G. M. Schmid, T. B. Stachowiak, D. J. Becker, C. Grant, Willson, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **20**, 2946, **2002**.
  - [47] E. Post, E. Kaisersberger, S. Knappe, W.-D. Emmerich, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **57**, 265, **1999**.
  - [48] N. Longi  ras, M. Sebban, P. Palmas, A. Rivaton, J. L. Gardette, *J. Polym. Sci. A*, **44**, 865, **2006**.
  - [49] F. Fraga, E. Rodríguez N  nez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 776, **2001**.
  - [50] C. A. Gracia-Fernández, S. G  mez-Barreiro, S. Ru  z-Salvador, R. Blain, *Prog. Org. Coat.*, **54**, 332, **2005**.
  - [51] P. Musto, *Macromolecules*, **36**, 3210, **2003**.
  - [52] S.-W. Moon, R. J. Morgan, S. C. Lau, *J. Compo. Mater.*, **38**, 357, **2004**.
  - [53] G. P. Patsis, N. Glezos, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **20**, 1303, **2002**.
  - [54] M. Adler, *Entwicklung von chromatographischen Methoden zur Analyse von hydrophilen synthetischen Copolymeren*, Dissertation, Darmstadt, **2004**.
  - [55] G. Glöckner, *Adv. Polym. Sci.*, **79**, 159, **1986**.
  - [56] B. G. Belenkii, E. S. Gankina, M. B. Tennikov, L. Z. Vilenchik, *Dokl. Akad. Nauk SSR*, **231**, 1147, **1976**.
  - [57] B. G. Belenkii, M. D. Valchikhina, I. A. Vakhtina, E. S. Gankina, O. G. Tarakanov, *J. Chromatogr*, **129**, 115, **1976**.
  - [58] B. G. Belenkii, E. S. Gankina, M. B. Tennikov, L. Z. Vilenchik, *J. Chromatogr.*, **147**, 99, **1978**.
  - [59] A. M. Skvortsov, B. G. Belenkii, E. S. Gankina, M. B. Tennikov, *Vysokomol. Soed. A*, **20**, 678, **1978**.
  - [60] M. B. Tennikov, P. P. Nefedov, M. A. Lazareva, S. Y. Frenkel, *Vysokomol. Soed. A*, **19**, 657, **1977**.
  - [61] G. Pan, Z. Du, C. Zhang, C. Li, X. Yang, H. Li, *Polymer*, **48**, 3686, **2007**.
  - [62] M Pursch, A. Schweizer-Theobaldt, H. Cortes, A. Gratzfeld-Huesgen, H. Schulenberg-Schell, B. W. Hoffmann, *LC-GC Europe*, 152, **2008**.
  - [63] J. Adrian, D. Braun, K. Rode, H. Pasch, *Angew. Makromol. Chem.*, **267**, 82, **1999**.
  - [64] E. Katz, R. Eksteen, P. Schoenmakers, N. Miller, *Handbook of HPLC*, Marcel Dekker; New York, **1979**.



- [65] C. M. Kok, A. Rudin, *Makromol. Chem.*, **182**, 2801, **1981**.
- [66] L. H. G. Rubio, J. F. MacGregor, A. E. Hamielec, *Polym. Charact.*, **17**, 311, **1983**.
- [67] T. Ogawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 3515, **1979**.
- [68] D. Kranz, H. U. Pohl, H. Baumann, *Angew. Makromol. Chem.*, **26**, 67, **1972**.
- [69] A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit, *Makromol. Chem.*, **175**, 1659, **1974**.
- [70] T. Kato, T. Hashimoto, T. Fujimoto, M. Nagasawa, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **13**, 1849, **1975**.
- [71] H. J. A. Philipsen, *J. Chromatogr. A*, **1037**, 329, **2004**.
- [72] Y. Brun, P. Alden, *J. Chromatogr. A*, **966**, 25, **2002**.
- [73] S. T. Balke, R. D. Patel, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **18**, 453, **1980**.
- [74] P. Kilz, R. P. Kruger, H. Much, G. Schulz, *Chromatographic Characterization of Polymers*, ACS, Washington, **223**, **1995**.
- [75] H. Pasch, B. Trathnigg, *HPLC of Polymers*, Springer Verlag, Berlin, **1997**.
- [76] P. Schoenmakers, F. Fitzpatrick, R. Grothey, *J. Chromatogr. A*, **965**, 93, **2002**.
- [77] T. Chang, *Adv. Polym. Sci.*, **163**, 1, **2003**.
- [78] T. Chang, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **43**, 1591, **2005**.
- [79] F. Y. C. Boey, N. K. Chia, S. K. Rath, M. J. M. Abadie, *J. Appl. Polym. Sci. A*, **82**, 3099, **2001**.
- [80] F. Boey, S. K. Rath, A. K. Ng, M. J. M. Abadie, *J. Appl. Polym. Sci. A*, **86**, 518, **2002**.
- [81] R. Bongiovanni, G. Malucelli, M. Sangermano, A. Priola, *Macromol. Symp.*, **187**, 481, **2002**.
- [82] V. Crivello, R. A. Ortiz, *J. Polym. Sci. A*, **40**, 2298, **2002**.
- [83] M. Sangermano, M. A. Tasdelen, Y. Yagci, *J. Polym. Sci. A*, **45**, 4914, **2007**.
- [84] D. Wong, T. L. Tan, P. Lee, R. S. Rawat, A. Patran, *Microelectron. Eng.*, **83**, 1912, **2006**.
- [85] B. Falk, M. R. Zonca, Jr., J. V. Crivello, *J. Polym. Sci. A*, **43**, 2504, **2005**.
- [86] J. V. Crivello, U. Bulut, *J. Polym. Sci. A*, **44**, 6750, **2006**.
- [87] I. Noda, *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1329, **1993**.
- [88] I. Noda, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8116, **1989**.
- [89] N. P. Magtot, N. L. Sefara, H. H. Richardson, *Appl. Spectrosc.*, **53**, 178, **1999**.
- [90] L. Smeller, K. Heremans, *Vib. Spectrosc.*, **19**, 375, **1999**.
- [91] M. A. Czarnecki, P. Y. Wu, W. H. Siesler, *Chem. Phys. Lett.*, **283**, 326, **1998**.
- [92] Y. Ren, K. Shimoyama, T. Ninomiya, K. Matsukawa, H. Inoue, I. Noda, Y. Osaki, *Appl. Spectrosc.*, **53**, 919, **1999**.

- [93] M. J. Liu, P. Y. Wu, Y. F. Ding, G. Chen, S. J. Li, *Macromolecules*, **35**, 5500, **2002**.
- [94] N. J. Harrick, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1110, **1960**.
- [95] J. Fahrenfort, *Spectrochim. Acta*, **17**, 698, **1961**.
- [96] N. J. Harrick, *Opt. Soc. Amer.*, **55**, 851, **1965**.
- [97] A. Newton, *Optics*, 2<sup>nd</sup> ed., Book III, Part 1, **1717**.
- [98] F. L. Pedrotti, L. S. Pedrotti, *Optik-Eine Einführung*, Prentice Hall Verlag GmbH, **1996**.
- [99] L. Bergmann, C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 3, Optik, de Gruyter, 9. Aufl., **1993**.
- [100] F. M. Mirabella, Jr., *Appl. Spec. Rev.*, **21**, 45, **1985**.
- [101] M. Fülleborn, *Zeitaufgelöste FTIR-Transmissions- und ATR-Spektroskopie von Flüssigkristallen im elektrischen Feld*, Dissertation, Duisburg, **2002**.
- [102] D. M. Hepburn, I. J. Kemp, A. J. Shields, J. Cooper, *IEE Proc.-Sci. Meas. Technol.*, **147**, 97, **2000**.
- [103] P. Wu, H. W. Siesler, *Chem. Phys. Lett.*, **374**, 74, **2003**.
- [104] M. Arasa, X. Ramis, J. M. Salla, A. Mantecón, A. Serra, *J. Polym. Sci. A*, **45**, 2129, **2007**.
- [105] C. Mas, X. Ramis, J. M. Salla, A. Mantecón, A. Serra, *J. Polym. Sci. A*, **41**, 2794, **2003**.
- [106] R. Macia, Y. Jack, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2731, **1996**.
- [107] G. T. Fieldson, T. A. Barbari, *Polymer*, **34**, 1193, **1993**.
- [108] Y. Marechal, A. Chamel, *J. Phys. Chem.*, **100**, 8551, **1996**.
- [109] S. Cotugno, D. Larobina, *Polymer*, **42**, 6431, **2001**.
- [110] W. Li, P. Wu, *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 1338, **2004**.
- [111] M. Karas, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.*, **60**, 2299, **1988**.
- [112] F. Hillenkamp, M. Karas, R. C. Beavis, B. T. Chait, *Anal. Chem.*, **63**, 1193A, **1991**.
- [113] R. C. Beavis, *Org. Mass. Spec.*, **27**, 653, **1992**.
- [114] H. S. Creel, *Trends Poly. Sci.*, **1**, 336, **1993**.
- [115] H. Pasch, K. Rode, R. Ghahary, D. Braun, *Angew. Makromol. Chem.*, **241**, 95, **1996**.
- [116] P. Kubisa, *J. Polym. Sci. A*, **41**, 457, **2003**.
- [117] S. J. H. Cortes, R. Harfmann, A. Schweizer-Theobaldt, M. Pursch, L. Mondello, S. Maynard, D. West, *Anal. Chem.*, **2008**.
- [118] J. D. Gelorme, R. J. Cox, S. A. R. Gutierrez, *Photoresist composition and printed circuit boards and packages made therewith*, US Patent No. 4882245, **1989**.

- [119] D. Braun, D. W. Lee, *Angew. Makromol. Chem.*, **51**, 11, **1976**.
- [120] C. Schenk, A. Kayen, *Proceedings of the 15th FATIPEC Congress*, Amsterdam, **1980**.
- [121] P. Argitis, I. Raptis, C. J. Aidinis, N. Glezos, M. Baciocchi, J. Everett, M. Hatzakis, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**, 3030, **1995**.
- [122] MicroChemicals, *Lithografie, Theorie und Anwendung von Fotolacken, Entwicklern, Ätzchemikalien und Lösemitteln*, **2007**.
- [123] R. K. Sadhir, M. R. Luck (Eds.), *Expanding Monomers: Synthesis, Characterization and Applications*, CRC Press, Boca Raton, **1992**.
- [124] W. J. Bailey, *J. Elastoplast*, **5**, 142, **1975**.
- [125] W. J. Bailey, R. L.-J. Sun, T. Katsuki, H. Endo, H. Iwama, R. Tsushima, K. Saigou, M. Bitritto, *ACS Symp. Ser. No. 59*, American Chemical Society, Washington, D.C., **55**, **1977**.

## 8. Anhang

**Tabelle 15:** MALDI-ToF Molekulargewichtstabelle. Erwartete Werte für Novolak-Epoxidharze.

n	1		2		3		4		5	
	$R_{1,2,3,4} = \text{epoxy}$		$R_{1,2,3} = \text{epoxy}, R_4 = \text{diol}$		$R_{1,2} = \text{epoxy}, R_{3,4} = \text{diol}$		$R_1 = \text{epoxy}, R_{2,3,4} = \text{diol}$		$R_{1,2,3,4} = \text{diol}$	
	Na-Add.	Li-Add.	Na-Add.	Li-Add.	Na-Add.	Li-Add.	Na-Add.	Li-Add.	Na-Add.	Li-Add.
0	715	699	733	717	753	737	775	759	789	773
1	1067	1051	1085	1069	1105	1089	1127	1111	1141	1125
2	1419	1403	1437	1421	1457	1441	1479	1463	1493	1477
3	1771	1755	1789	1773	1809	1793	1831	1815	1845	1829
4	2123	2107	2141	2125	2161	2145	2183	2167	2197	2181
5	2475	2459	2493	2477	2513	2497	2535	2519	2549	2533

n	6		7		8		9		10	
	$R_{1,2,3} = \text{epoxy}, R_4 = \text{H}$		$R_{1,2} = \text{epoxy}, R_3 = \text{diol}, R_4 = \text{H}$		$R_1 = \text{epoxy}, R_{2,3} = \text{diol}, R_4 = \text{H}$		$R_{1,2,3} = \text{diol}, R_4 = \text{H}$		$R_{1,2,3} = \text{H}, R_4 = \text{epoxy}$	
	Na-Add.	Li-Add.	Na-Add.	Li-Add.	Na-Add.	Li-Add.	Na-Add.	Li-Add.	Na-Add.	Li-Add.
0	659	643	677	661	697	681	719	703	547	531
1	1011	995	1029	1013	1049	1033	1071	1055	899	883
2	1363	1347	1381	1365	1401	1385	1423	1407	1251	1235
3	1715	1699	1733	1717	1753	1737	1775	1759	1603	1587
4	2067	2051	2085	2069	2105	2089	2127	2111	1955	1939
5	2419	2403	2437	2421	2457	2441	2479	2463	2307	2291

n	11		12		13		14		15	
	$R_{1,2} = \text{epoxy}, R_{3,4} = \text{H}$		$R_1 = \text{epoxy}, R_2 = \text{diol}, R_{3,4} = \text{H}$		$R_{1,2} = \text{diol}, R_{3,4} = \text{H}$		$R_{1,2,3,4} = \text{H}$		$R_1 = \text{diol}, R_{2,3,4} = \text{H}$	
	Na-Add.	Li-Add.	Na-Add.	Li-Add.	Na-Add.	Li-Add.	Na-Add.	Li-Add.	Na-Add.	Li-Add.
0	603	587	621	605	641	625	491	475	565	549
1	955	939	973	957	993	977	843	827	917	901
2	1307	1291	1325	1309	1345	1329	1195	1179	1269	1253
3	1659	1643	1677	1661	1697	1681	1547	1531	1621	1605
4	2011	1995	2029	2013	2049	2033	1899	1883	1973	1957
5	2363	2347	2381	2365	2401	2385	2251	2235	2325	2309

n	16		17		18		19		20	
	$R_{1,2,3} = \text{epoxy}, R_4 = \text{OH-Cl}$		$R_{1,2} = \text{epoxy}, R_{3,4} = \text{OH-Cl}$		$R_1 = \text{epoxy}, R_{2,3,4} = \text{OH-Cl}$		$R_{1,2,3,4} = \text{OH-Cl}$		$R_1 = \text{diol}, R_2 = \text{epoxy}, R_3 = \text{OH-Cl}, R_4 = \text{H}$	
	Na-Add.	Li-Add.	Na-Add.	Li-Add.	Na-Add.	Li-Add.	Na-Add.	Li-Add.	Na-Add.	Li-Add.
0	751	735	787	771	823	807	859	843	713	697
1	1103	1087	1139	1123	1175	1159	1211	1195	1065	1049
2	1455	1439	1491	1475	1527	1511	1563	1547	1417	1401
3	1807	1791	1843	1827	1879	1863	1915	1899	1769	1753
4	2159	2143	2195	2179	2231	2215	2267	2251	2121	2105
5	2511	2495	2547	2531	2583	2567	2619	2603	2473	2457

<b>n</b>	<b>21</b>		<b>22</b>		<b>23</b>		<b>24</b>		<b>25</b>	
	<b>R<sub>1,2</sub> = epoxy, R<sub>3</sub> = H, R<sub>4</sub> = OH-Cl</b>		<b>R<sub>1</sub> = epoxy, R<sub>2,3</sub> = H, R<sub>4</sub> = OH-Cl</b>		<b>R<sub>1</sub> = OH-Cl, R<sub>2,3,4</sub> = H</b>		<b>R<sub>1,2,3</sub> = OH-Cl, R<sub>4</sub> = H</b>		<b>R<sub>1</sub> = epoxy, R<sub>2,3</sub> = OH-Cl, R<sub>4</sub> = H</b>	
	<i>Na-Add.</i>	<i>Li-Add.</i>	<i>Na-Add.</i>	<i>Li-Add.</i>	<i>Na-Add.</i>	<i>Li-Add.</i>	<i>Na-Add.</i>	<i>Li-Add.</i>	<i>Na-Add.</i>	<i>Li-Add.</i>
<b>0</b>	695	679	639	623	583	567	767	751	731	715
<b>1</b>	1047	1031	991	975	935	919	1119	1103	1083	1067
<b>2</b>	1399	1383	1343	1327	1287	1271	1471	1455	1435	1419
<b>3</b>	1751	1735	1695	1679	1639	1623	1823	1807	1787	1771
<b>4</b>	2103	2087	2047	2031	1991	1975	2175	2159	2139	2123
<b>5</b>	2455	2439	2399	2383	2343	2327	2527	2511	2491	2475

# LEBENS LAUF

## SAWA NORDT

<b>Persönliche Angaben</b>	
Geburtsdatum	03. April 1982
Geburtsort	Wolfen, Deutschland
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Familienstand	Ledig
Anschrift	Liebfrauenstrasse 70, D-64289 Darmstadt
Kontakt	E-Mail: SNordt@dkl.tu-darmstadt.de
	Telefon: +49 (0)6151 6279826
	Mobil: +49 (0)176 23744337
<b>Sprachen</b>	
Muttersprache	Deutsch
Verhandlungssicher	Englisch
Grundkenntnisse	Italienisch
<b>Ausbildung</b>	
05/2007 – Heute	<p>Promotionsarbeit in der Abteilung Analytik des Deutschen Kunststoff-Instituts in Darmstadt, Aussprache geplant im Oktober 2010</p> <p><b>Aufgabe:</b> Methodenentwicklung zur Charakterisierung von Novolak-Epoxidharzen zur Optimierung für die Mikrosystemtechnik im Rahmen des BMBF-Projekts: INNOLIGA, Innovative Negative Resist Development for Industrial Application of X-Ray LIGA.</p>
10/2001 - 04/2007	<p>Studium mit anschließendem Diplom, Note: gut (2.0). Technische Universität Kaiserslautern.</p> <p><u>Schwerpunkte:</u> Chemie, Physikalische Chemie</p> <p><b>Diplomarbeit:</b> Temperatur- und konzentrationsabhängige Untersuchungen zum Aggregationsverhalten von Modellpeptiden in kondensierter Phase mittels FTIR-Spektroskopie</p>
2001	<p>Abitur, erworben in Traben-Trarbach</p> <p>Note: befriedigend (3.0)</p>

Darmstadt, 16.07.2010

Sawa Nordt

Darmstadt, den 16.07.2010

Sawa Nordt  
Liebfrauenstr. 70  
64289 Darmstadt

### **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Sawa Nordt

Darmstadt, 16.07.2010

Sawa Nordt  
Liebfrauenstr. 70  
64289 Darmstadt

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Sawa Nordt